



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

DISEÑO DE CATALIZADORES DE RUTENIO PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Juan María González Carballo

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2012



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Juan María González Carballo

DISEÑO DE CATALIZADORES DE RUTENIO PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH

Directores:

Dr. D. Sergio Rojas Muñoz
Científico Titular del CSIC

Dr. D. Manuel Ojeda Pineda
Investigador Ramón y Cajal

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Madrid, 2012



Agradecimientos

(Toc, Toc)

-*Disculpe, ¿Sergio Rojas?... y casi seis años después se presenta esta Tesis Doctoral, que no hubiera sido posible sin la ayuda científica y humana de muchas personas, a las cuales les estoy muy agradecido.*

En primer lugar, me gustaría agradecer cordialmente a los directores de esta Tesis Doctoral, Dr. D. Sergio Rojas Muñoz y Dr. D. Manuel Ojeda Pineda su continuo apoyo, dirección y comentarios durante todo este tiempo. Fruto de ello es esta Tesis Doctoral.

En segundo lugar, quiero agradecer especialmente al Prof. José Luis García Fierro. Él y Sergio confiaron en mí para formar parte de este grupo de trabajo, que con el tiempo se ha ido convirtiendo en mi gran familia de Madrid. Sin las discusiones sobre los datos XPS que hemos tenido aún hoy estaría peleándome con ellos, por ello y otras cosas más, *gracias José Luis.*

En tercer lugar quiero mostrar mi agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España por la beca de *Formación de Profesorado Universitario* (FPU) concedida que me ha permitido desarrollar esta Tesis Doctoral.

Tengo que agradecer a todos los servicios del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica el apoyo prestado en sus respectivas áreas, especialmente a Paco Chacón, José Ignacio, Conchi, Nuria, Alberto, José, Andrés y Armando por la amabilidad con la que siempre me han atendido. Sin vuestra ayuda con la beca, los ordenadores y los equipos de reacción esta Tesis nunca habría salido adelante.

La mia più sincera gratitudine ad Elisabetta Finocchio e il Prof. Guido Busca dell'Università degli Studi di Genova. Mi accettarono non solo nel suo dipartimento per fare alcuni esperimenti ma inoltre si preoccuparono per i miei avanzamenti sperimentali e per la mia comodità nella città. Volesse ringraziare a Ramis, Tania e Victor per il diventare il soggiorno nel laboratorio più gradevole.

I would like to acknowledge Prof. Ander Holmen for accepting me in his Department at the Norwegian University of Science and Technology. There, I had the pleasure of meeting wonderful people such as Jia, Alfredo, Sara, Eleni, Nikos, Javi, Mariah and Estelle. I am very grateful to Montse and Gofuen for taking care of me all the time during my short stay there.

Como todos los comienzos son difíciles, ahora me gustaría acordarme de aquellas personas que estaban aquí cuando llegué en 2006 y que tanto ánimo me han dado durante todo este tiempo. Patricia Hernández (*tranquilo que vas muy bien*), Gofuen (*carva, ¿tú sabe lo que é er blutú?*), Lola la de Sergio (*¿nos tomamos una sidra?*), Silvana (*juntos descubrimos el mundo de la cerveza*), Sheima (*eso sí que es una atleta*), Laura Barrio (*a mi croma le pasa algo y no sé qué es*), Gema (*que mona va esta chica siempre*), Mari Carmen (*qué frío hace aquí*), José Ángel (*cómo perdió el Madrid contra la Juve, y encima nos costó 70 euros*), Desi (*¿hay algo nuevo de la FPU?*), Sara (*trae galletitas de mantequilla*), Inés (*¿¿¿¿comooooorrrrrr????*), Cruz (*mi datos de quimisorción te los debo a ti, qué días tan duros aquellos*), Aitor (*vaya carreras por el bosque*), M^a Elena (*siempre con una sonrisa*) y por último a mi compañero de laboratorio Javi Calderón (*voy a lavarme la cara porque me estoy durmiendo*). Posteriormente, se han ido incorporando magníficas personas a las cuales les estoy muy agradecido por hacerme pasar grandes momentos: Ana Carolina (*de verdad, qué sueño hace en tu casa*), Irantzu (*¿has traído pacharán?*), Fran (*gracias por las discusiones sobre el DRIFT*), Tirma (*la mujer que todo lo sabe*), Silvia (*¿nadamos?*), Patricia Pérez (*tú sí que eres un monstruo*), Noelia Mota (*ya tengo los estatutos de la fábrica de rosquillas*), Javi (*siempre riendo*), Aldosarry (*thank you*), Noelia Alonso, Inma y M^a José (*las wapis*) y M^a José Valero (*que tiemble Madrid*). Una mención especial se merece Amalia, vino de Brasil y me consideró su “jefesito”, ¿puedo tener un mayor honor?

Quiero dedicar un parrafito especial a dos personas con una calidad trabajadora y humana excelentes: Paco y Sergio. Una de las cosas más importantes que he aprendido en este tiempo es saber valorar a las buenas personas, y vosotros lo sois. Paco me enseñó todo lo que sé sobre Fischer-Tropsch. Me acuerdo de tus palabras: “*Juanma, esto es lo*

peor que te puede pasar aquí”. Sergio, mi compañero de fatigas en el tenis y squash, es el que me hizo las espectaculares fotos de microscopía que se pueden ver en esta Memoria. Sólo puedo decirte: *“por favor, deja de manosearme tanto”*.

Quiero agradecer al personal investigador del grupo de Energía y Química Sostenibles al que seguro que en algún momento de la tesis he acudido para pedirles opinión o consejo: José Miguel, Pilar, Rufino, Mariví, Manolo, Rafa, Consuelo, Bárbara y Miguel. Especialmente a Bea, como una persona tan pequeña puede ser a la vez tan grande.

Para terminar ya, que esto se está extendiendo mucho (casi como la tesis), quisiera agradecer a tres personas que he conocido en Madrid y que son la mejor cosa que me llevo de esta etapa de mi vida y que espero seguir manteniendo: Marisa, Cristina y Cova. Ellas me enseñaron el verdadero valor de la amistad. Cristina, por primera vez voy a reconocer que nos parecemos más de lo que yo creía.

A mis amigos desde hace ya muchos años, que aunque pase el tiempo y estemos lejos, sé que puedo seguir contando con ellos: Ángel, Rebeca, Nel y Paloma, gracias por vuestra amistad.

Gracias a toda mi familia por su apoyo mostrado durante toda mi vida. A día de hoy, lo que soy se lo debo a ellos. Quiero agradecer especialmente a mi madre por haber confiado en mí y haberme apoyado en todas mis decisiones desde siempre. A mis cuatro sobrinos, Ana, Jesús, Ángel y Manuel, que son los que más me alegran las visitas a la tierra donde nací.

Por último querría agradecer profundamente a la persona que desde hace 8 años me acompaña en mi vida. Rosa, tú me has enseñado que hay que vivir la vida y aprovechar el momento, disfrutar de los pequeños placeres que la vida te otorga y obviar las cosas que no merecen la pena. La gente suele preguntarme cómo puedo pasar 24 h junto a ti... ¿cómo no voy a poder pasar 24 h junto a ti si eres la persona con la que quiero pasar el resto de mi vida?

A mi madre,

A Rosa,

Contenido

Resumen de la Tesis Doctoral (Summary and concluding remarks)	13
Introducción	25
Capítulo 1. Introducción	27
Capítulo 2. Objetivos	79
Capítulo 3. Técnicas experimentales	87
Resultados	123
Capítulo 4. Efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores basados en rutenio	125
Capítulo 5. Estudios de desactivación y regeneración de Ru/TiO ₂ en la síntesis Fischer-Tropsch	163
Capítulo 6. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis	195
Capítulo 7. Pretreatment effects on the catalytic properties of Ru/Al ₂ O ₃ in Fischer-Tropsch synthesis	225
Capítulo 8. Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru	261
Capítulo 9. Influencia de Cl en catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ para la síntesis Fischer-Tropsch	283
Conclusiones generales de la Tesis Doctoral (General conclusions)	325
Referencias	337
Apéndices	367
Símbolos, letras griegas y acrónimos	
Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral	
Currículum vitae	

Resumen

(Summary and concluding remarks)

Resumen

Actualmente el petróleo sigue siendo la principal fuente de obtención de productos químicos y combustibles, pero su uso no es sostenible medioambientalmente. Las cada vez más exigente legislaciones medioambientales, el elevado a la vez que volátil precio de los combustibles fósiles, la preocupación de los Estados por asegurar la seguridad en el abastecimiento de combustibles fósiles, el desarrollo tecnológico y quizás más importante, la importancia que están tomando los combustibles de origen renovable en el escenario energético y su implicación en un desarrollo sostenible, hace necesario la búsqueda de fuentes alternativas de energía.

Existe un interés creciente en la producción de combustibles limpios para el transporte a partir de gas de síntesis mediante la síntesis Fischer-Tropsch (FTS). En las últimas décadas, este interés se ha orientado hacia la producción de diésel a partir de gas natural (Gas-To-Liquids, GTL) con el objetivo de paliar el estancamiento (o descenso) de las reservas probadas de petróleo. Sin embargo, hay que añadir el hecho de que en los últimos años han surgido nuevas implicaciones en el esquema energético de los países desarrollados que han permitido desarrollar no sólo el proceso GTL sino también los procesos CTL (Coal-To-Liquids) y BTL (Biomass-To-Liquids), que usan como materia prima para obtener el gas de síntesis el carbón y biomasa.

En este escenario los catalizadores de Ru tienen un gran atractivo debido a su elevada reactividad. Produce hidrocarburos de alto peso molecular trabajando a baja temperatura, incluso a presión atmosférica, y no produce CO₂. Sin embargo, el gran inconveniente de este metal en cuanto a su aplicación industrial es su elevado coste y escasa disponibilidad. Por ello, es necesario maximizar su eficiencia en términos de actividad y producción de hidrocarburos, con el objetivo de hacer el proceso más competitivo a nivel industrial respecto a los procesos que operan con Fe o Co.

Por ello, en esta Tesis Doctoral se estudia cómo maximizar la eficiencia de catalizadores basados en Ru en términos de actividad y producción de hidrocarburos.

En primer lugar, se estudió el efecto de la naturaleza del soporte (Capítulo 4). Se ha preparado una serie de catalizadores de Ru (3 % en peso) soportado en distintos materiales inorgánicos tales como SiO₂, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, carbón activado, TiO₂ (P25 Degussa, fases rutilo y anatasa), TiO₂ (Hombifine, sólo fase anatasa) y SiO₂·Al₂O₃ (28 % Al₂O₃) y utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores se han caracterizado en detalle utilizando diversas técnicas tales como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (H₂-TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

Se comprobó que el catalizador Ru/TiO₂ (P25 Degussa) fue el más activo hacia la producción de hidrocarburos. Se observó una fuerte interacción entre el soporte y el Ru que impidió que el Ru se aglomerase. Sin embargo, la elevada actividad inicial se perdió a medida que transcurría la reacción.

En el Capítulo 5 se estudió el mecanismo de desactivación del catalizador Ru/TiO₂. La caracterización detallada del catalizador fresco y usado ha permitido concluir que se forman y se depositan coque y productos hidrocarbonados que impiden la adsorción de los reactivos. Se han realizados tratamientos térmicos con H₂ y aire con el objetivo de reestablecer la actividad inicial del catalizador. El tratamiento térmico en H₂ no consiguió recuperar la actividad catalítica de Ru/TiO₂. El tratamiento térmico en aire consiguió eliminar completamente los depósitos carbonosos, pero modificó completamente la interfase Ru-soporte. Este tratamiento tampoco consiguió recuperar la elevada actividad inicial.

También se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula de Ru en la síntesis Fischer-Tropsch. El Capítulo 6 es un estudio del efecto del tamaño de partícula de Ru utilizando la técnica del cambio isotópico denominada SSITKA (steady-state isotopic transient kinetic analysis, ¹²CO→¹³CO).

Este estudio se llevó a cabo con catalizadores de Ru/Al₂O₃ con el fin de evitar cualquier tipo de interacción entre el Ru y el soporte. Se preparó una serie de catalizadores de Ru con tamaños de partícula entre 4 y 23 nm. Las medidas de actividad catalítica demostraron que la actividad intrínseca

(turnover frequency, TOF) de las partículas de Ru aumenta a medida que aumenta el tamaño de partícula de Ru, para partículas de Ru inferiores a 10 nm. La menor actividad de las partículas más pequeñas (Ru <10 nm) se debe a la adsorción irreversible del CO. Cuando el tamaño de Ru es superior a 10 nm, el TOF no depende del tamaño de partícula de Ru.

Posteriormente, en el Capítulo 7, se estudió el efecto del pretratamiento en catalizadores Ru/Al₂O₃. Estos catalizadores fueron tratados con H₂, N₂, NO/Ar o aire, obteniéndose catalizadores con tamaño de partícula entre 4 y 70 nm. En los instantes iniciales de la reacción el TOF aumenta a medida que aumenta el tamaño de partícula. La actividad catalítica de las partículas de más de 10 nm no fueron estables y se fueron desactivando. Una vez que se alcanza el estado estacionario, el TOF no depende del tamaño de partícula cuando éste es superior a 10 nm.

En el Capítulo 8 se ha realizado un estudio cinético de la síntesis Fischer-Tropsch. Se llevó a cabo un experimento variando las presiones parciales de los reactantes, H₂ (0.4-1.2 MPa) y CO (0.-1.2 MPa), manteniendo constante la presión total del sistema (se ajustó con He). Los datos experimentales obtenidos se ajustaron con el Método de Leveberg-Marquart y se concluyó que la reacción de Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru/Al₂O₃ tiene lugar mediante un mecanismo de disociación de CO asistida por H*, en lugar del mecanismo propuesto tradicionalmente de la disociación directa de CO.

Finalmente, en la última parte de esta Tesis Doctoral, se estudió la influencia de un promotor electronegativo (Cl) a los catalizadores Ru/Al₂O₃. Se prepararon varios catalizadores con distinta relación atómica Cl/Ru. Se observó que el rendimiento catalítico en la síntesis Fischer-Tropsch es mayor cuanto mayor es la relación Cl/Ru. Los experimentos DRIFT revelaron que la adición de Cl estabiliza la adsorción de CO en centro de Ru parcialmente oxidados (Ru^{δ+}) que son muy activos durante la actividad catalítica inicial en la reacción Fischer-Tropsch.

Summary and concluding remarks

Nowadays, fossil fuels such as oil, natural gas or coal are the main raw materials for producing chemicals and liquid fuels. Numerous concerns have been raised, however, about the sustainability of their use. On the one hand their usage has caused negative environmental impacts which may compromise the development of our society. On the other hand, and due to their finite reserves and uneven distribution, dwindling fossil fuel supplies are expected to result in negative impacts on the economy.

For these reasons, there is a strong interest in the production of clean liquid fuels for the transport sector from coal and natural gas via syngas and Fischer-Tropsch synthesis (FTS). In the last decades, this interest has been focused in the production of diesel from natural gas (Gas-To-Liquids, GTL). In the last decade, however, the scientific community is seriously considering the possibility of producing clean liquid fuels from biomass via gasification and FTS, the so called Biomass-To-Liquid (BTL) processes. Recent studies propose the combined usage of coal and biomass for this matter (CBTL) combining the possibility of having large amounts of raw material (coal) while balancing CO₂ emissions by using a carbon source decoupled from net CO₂ emissions (biomass).

Although at industrial level only Fe- and Co-based catalysts are seriously considered for the FTS, it is well known that Ru-based catalysts are the most active ones. Besides, they produce hydrocarbons of higher

average molecular weight than Fe or Co working at lower temperatures and pressures, and do not produce CO₂. However, the high cost and lower availability compared with Fe- or Co-based catalysts is a serious disadvantage for its industrial application.

The main objective of this doctoral thesis is to comprehend how parameters such as particle size, morphology, nature of the support, additives and reaction conditions affect to the performance of Ru-based catalysts for the production of hydrocarbons from syngas.

First, a thorough discussion about the effect of the nature of the support is presented in Chapter 4. A series of Ru-based catalysts (3 wt.% Ru) supported on different inorganic materials such as SiO₂, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, activated carbon, TiO₂ (P25 Degussa, rutile and anatase phase), TiO₂ Hombifine (only anatase phase) and SiO₂·Al₂O₃ (28 % Al₂O₃) have been synthesized by the incipient wetness impregnation technique. The catalysts have been characterized in detail by a combination of different techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), temperature programmed reduction (H₂-TPR), transmission electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy (FTIR).

It was found that Ru/TiO₂ (P25 Degussa) is the most active catalyst for the production of hydrocarbons. A strong support interaction is observed for this catalyst which impedes particle agglomeration. However, the high initial activity of this catalyst declined with time on stream.

The deactivation pattern of this catalyst is studied in Chapter 5. A detailed characterization of both fresh and the catalysts reveals that the main deactivation mechanism of the Ru/TiO₂ catalyst is the formation of deposits of carbonaceous species (coke and hydrocarbons) that hinder the adsorption of the reactants. Thermal treatments in different atmospheres have been explored with the aim to restore the initial catalytic behaviour of Ru/TiO₂ but the activity was not achieved. Thermal treatment in hydrogen does not remove completely the carbon deposits which can be removed by thermal treatment in air. The latter treatment, however, led to severe modification of the Ru/TiO₂ interface.

The effect of Ru particle size on the Fischer-Tropsch synthesis has been studied thoroughly. Chapter 6 is a study of the effect of Ru particle size by using the isotopic change technique known as SSITKA (steady-state isotopic transient kinetic analysis, $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$).

This study was conducted over Ru/Al₂O₃ catalysts in order to isolate Ru-size effect from Ru/support effects. A series of catalysts with Ru particle size between 4-23 nm have been prepared. Catalytic activity tests demonstrated that the intrinsic activity (turnover frequency, TOF) of Ru particles increases as the Ru particle size increase below 10 nm. The low activity of smaller particles (Ru <10 nm) accounts to the irreversible adsorption of CO. When Ru particle size is higher than 10 nm, the TOF is independent of the Ru particle size.

Then, in Chapter 7, the effect of the thermal history of the catalyst is reported. Again, Ru/Al₂O₃ catalysts were thermally treated under H₂, N₂, NO/Ar or air atmospheres, leading to a series of catalysts of mean particle sizes ranging between 4-70 nm. During the early stages of the FTS the TOF increases as the Ru particle size increases. Remarkably, Ru particles larger than 10 nm are not stable and deactivate on stream. Once the steady-state was achieved the TOF is not dependent on the Ru particle size when Ru size is higher than 10 nm.

Besides, a detailed kinetic analysis of the Fischer-Tropsch synthesis is provided in Chapter 8. Experiments were conducted by varying the reactants partial pressures, H₂ (0.4-1.2 MPa) and CO (0.3-1.2 MPa) but by keeping a constant total pressure of 4.04 MPa (adjusted with He). The experimental data were adjusted by the Leveberg-Marquart Method concluding that FTS on Ru/Al₂O₃ proceeds via the H*-assisted mechanism instead of the direct dissociation of CO (traditional mechanism).

Finally, in the last stage of the PhD Thesis, a study of the influence of a electronegative dopant (Cl) to the Ru/Al₂O₃ catalyst is studied in Chapter 9. Catalysts containing different ratios of Cl/Ru were prepared. We have observed that their performance on the FTS increases with the increasing Cl/Ru ratio. DRIFT in situ experiments demonstrated that Cl addition stabilises partially oxidized Ru sites (Ru^{δ+}) which are very active during the initial stages of the FTS.

Introducción

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1.	Situación energética actual. Obtención de combustibles líquidos sintéticos como alternativa al petróleo	32
1.2.	Producción de gas de síntesis	42
1.3.	Síntesis Fischer-Tropsch (FTS)	45
1.3.1.	Definición y reacciones principales	45
1.3.2.	Desarrollo histórico	47
1.3.3.	Mecanismo de reacción	50
1.3.4.	Distribución de productos Anderson-Schulz-Flory (ASF)	54
1.3.4.1.	Desviación de la distribución ideal	57
1.3.5.	Mejora de la calidad de los productos FT	58
1.3.6.	Reactores y condiciones de operación	59
1.3.7.	Metales activos en FT	62
1.3.7.1.	Hierro	62
1.3.7.2.	Cobalto	63
1.4.	Síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de rutenio	65
1.5.	Influencia del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch	70
1.6.	Desactivación de los catalizadores activos en la síntesis Fischer-Tropsch	72
1.7.	Influencia del tamaño de partícula en la síntesis Fischer-Tropsch	74
1.8.	Naturaleza del centro activo en la síntesis Fischer-Tropsch	76

1

Introducción

En este primer Capítulo de esta Tesis Doctoral se hace un repaso de la situación energética mundial actual y de los procesos *XTL* (*Gas-To-Liquids*, *GTL*; *Coal-To-Liquids*, *CTL*; y *Biomass-To-Liquids*, *BTL*) como una alternativa al petróleo para la producción de combustibles líquidos sintéticos para el transporte. Posteriormente se describen las principales características del proceso Fischer-Tropsch, que es la etapa fundamental en la producción de combustibles líquidos sintéticos, así como los pros y contras del rutenio (Ru) para considerar su uso como fase activa de los catalizadores utilizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Finalmente, se hace una revisión

bibliográfica exhaustiva de los estudios que se han llevado a cabo para maximizar la producción de hidrocarburos con catalizadores de Ru, centrándose principalmente en la influencia del soporte catalítico y del tamaño de las partículas de Ru; una revisión sobre la desactivación de los catalizadores activos en la síntesis Fischer-Tropsch; y por último sobre la naturaleza del centro activo en los catalizadores basados en Ru.

1.1. Situación energética actual. Obtención de combustibles líquidos sintéticos como alternativa al petróleo.

El escenario energético actual, y por tanto el modelo de desarrollo, no es sostenible ni seguro, y está condicionado por dos factores: *a)* los recursos naturales son limitados; y *b)* el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero asociado al modelo de uso de dichos recursos. Informes de tan sólo hace 5 años [1], cuando comenzó a desarrollarse esta Tesis Doctoral, ya señalaron que el nivel de desarrollo de la sociedad implicará un incremento en el uso de los recursos energéticos del 50-60 % hasta el 2030, basándose este aumento en el uso de combustibles fósiles (83 % de la energía total consumida). Este aspecto es aún más drástico en el sector del transporte, cuyo consumo crecerá un 20 % siendo las emisiones de CO₂ asociadas un 33 % de las emisiones totales [1]. En dicho sector, la propuesta de captura de CO₂ es inviable, por lo que se hace necesario utilizar fuentes renovables y poco contaminantes, jugando los procesos catalíticos un papel relevante en dicho escenario [2].

Actualmente el petróleo sigue siendo la principal fuente de obtención de productos químicos y combustibles, pero su uso no es sostenible medioambientalmente. Las cada vez más exigente legislaciones medioambientales, el elevado a la vez que volátil precio de los combustibles fósiles, la preocupación de los Estados por asegurar la seguridad en el abastecimiento de combustibles fósiles, el desarrollo tecnológico y quizás más importante, la importancia que están tomando los combustibles de origen renovable en el escenario energético y su implicación en un desarrollo sostenible, hace necesario la búsqueda de fuentes alternativas de energía. Estas fuentes alternativas de energía deberán abastecer el consumo mundial de energía, en continuo crecimiento debido en parte al desarrollo de países emergentes como China (en 2010 se ha convertido en el mayor consumidor de energía mundial [3]), y permitir un desarrollo sostenible que permita cumplir con los acuerdos sobre emisiones de gases de efecto invernadero establecidos hace varios años en el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (Protocolo de Kyoto, 1997 [4]) y que se han revisado recientemente en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático celebrada en diciembre de 2009 en Copenhague [5].

La Agencia Internacional para la Energía (*International Energy Agency*) ha presentado recientemente un informe [5] en el que afirma que la crisis económica global que ha desestabilizado los mercados energéticos desde 2008 hace que el mundo de la energía se enfrente a una incertidumbre sin precedentes. La evolución del sector de la energía en los próximos años va

a depender del ritmo al que se recupere la economía global, siendo los gobiernos y la forma en que reaccionen a los desafíos del cambio climático; y la seguridad energética, los que definirán el futuro de la energía a largo plazo.

Como ya se ha indicado, uno de los principales focos de demanda energética es el sector del transporte. A la espera de un desarrollo suficiente de tecnologías alternativas como la producción de H_2 renovable y su uso en pilas de combustible, los combustibles líquidos sintéticos son los que harán frente a este incremento de la demanda energética en el sector transporte durante el presente siglo. El reciente informe *Annual Energy Outlook 2011* de la *Energy Administration Information* (USA) [6] señala que el consumo de combustibles líquidos para el transporte va a crecer de 13.6 mb/d en 2009 a 14.1 mb/d en 2025 y es en el suministro de esta cantidad de combustibles donde los procesos XTL tomarán especial relevancia. Los procesos GTL, CTL y BTL incluyen un conjunto de reacciones y operaciones químicas que transforman el gas natural, el carbón y la biomasa preferentemente en diferentes tipos de combustibles líquidos y productos químicos de gran utilidad para la industria. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para que estos procesos sean sostenibles es necesario utilizar otro tipo de tecnología como la captura y el almacenamiento de CO_2 . Cuando se producen líquidos sintéticos a partir de carbón sin captura ni almacenamiento de CO_2 , las emisiones de CO_2 son el doble de las emisiones producidas cuando se obtienen a partir de petróleo. Cuando se captura y/o almacena el CO_2 , las emisiones netas son sólo ligeramente

- a) Reservas mundiales de combustibles fósiles.
- b) Localización de dichas reservas.
- c) Demanda de combustibles limpios.
- d) Desarrollo sostenible, cambio climático y reducción de las emisiones de CO₂.
- e) Fuente energética transitoria hacia una economía energética basada en el H₂.

a) Reservas de combustibles fósiles. El *Statistical Review of World Energy 2010* (British Petroleum, [8]) estima que la relación entre las reservas probadas y la producción a finales de 2009 es de casi 3 veces mayor para el carbón y casi el doble para el gas natural en relación al petróleo (Figura 1.2).

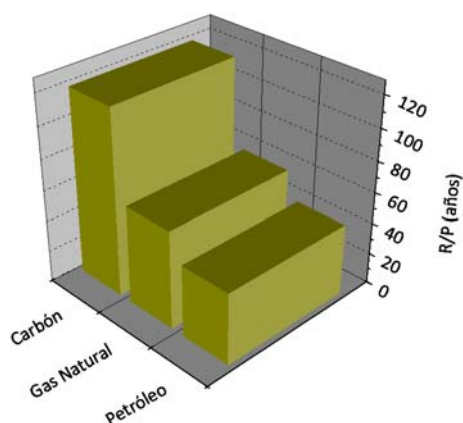


Figura 1.2. Relación de las reservas frente a la producción de combustibles fósiles (R/P) en el mundo, a finales de 2009.

Tal y como revela dicho informe, esta forma de expresar las reservas de combustibles fósiles proporciona una estimación del tiempo que tardarían en agotarse si la producción se mantuviera al mismo nivel, con lo que las reservas de carbón y gas natural tendrían una duración de casi 3 y 2 veces, respectivamente, superior a las de petróleo. En un futuro no muy lejano se espera que el uso de gas natural adquiera una gran importancia en el sector energético como fuente primaria de carbono, en el que la tecnología GTL será un proceso esencial. Las emisiones masivas de CO₂, SO₂ y NO_x inherentes a la combustión del carbón lo relegan respecto a otros combustibles, a menos que se apliquen tecnologías de captura de estos contaminantes gaseosos en las corrientes postcombustión. No obstante, la coproducción de combustibles líquidos mediante el proceso GTL y electricidad mediante ciclo combinado se ha propuesto recientemente como una solución limpia y eficiente [9].

b) Localización de las reservas. Los principales países consumidores de gas natural se encuentran localizados en Europa y América del Norte, mientras que las principales reservas mundiales de gas natural están concentradas en los países de Oriente Medio, Rusia y el norte de África [8]. El transporte de gas natural desde las zonas de producción hasta los países de consumo requiere un proceso físico de licuefacción muy costoso, lo que limita esta opción. En cambio, la “licuefacción química” a través de la tecnología GTL reduce drásticamente los costes del transporte.

Desde el punto de vista de la tecnología CTL, el hecho de que las grandes reservas de carbón se encuentren en países eminentemente

consumidores como Estados Unidos, China y Alemania [8], hace que el desarrollo de esta tecnología se haga cada vez más interesante para disminuir la fuerte dependencia energética del petróleo de dichos países.

En cuanto a la tecnología BTL, la biomasa es una materia prima dispersa en todo el mundo, pero presenta el inconveniente de que su tratamiento es complejo [10]. Hasta el momento, este proceso no ha recibido mucha atención en comparación con los procesos GTL o CTL [11].

c) Combustibles limpios. En general, los combustibles de automoción derivados de la destilación del petróleo contienen niveles elevados de hidrocarburos aromáticos y compuestos con heteroátomos de nitrógeno y azufre. Todos estos compuestos son fuentes de contaminación adicional a las propias emisiones de CO₂ y actualmente, las legislaciones ambientales de algunos países se van haciendo cada vez menos permisivas en este punto, por lo que se hace imprescindible llevar a cabo en las refinerías diferentes procesos (complejos y costosos) para su eliminación (hidrodesaromatización, hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración) [9]. En cambio, a través de los procesos GTL, CTL y BTL, se obtiene una mezcla limpia de hidrocarburos, libre de aromáticos y compuestos con nitrógeno o azufre.

d) Desarrollo sostenible, cambio climático y reducción de emisiones de CO₂. Para prevenir el cambio climático provocado por la actividad humana se necesita un drástico descenso de la emisión de gases de efecto invernadero, según se ha establecido en los últimos Convenios Marco [4,

5]. Para ello, las energías renovables van a jugar un papel importante. Dentro de las distintas alternativas, la biomasa generada mediante el proceso de fotosíntesis a partir de luz solar, CO₂ y H₂O, resulta una alternativa extraordinariamente atractiva frente a los combustibles fósiles para fijar y reciclar el CO₂ (producto final de la combustión). Estudios recientes afirman que el uso de la tecnología BTL para la producción de combustibles sintéticos es una prometedora alternativa a los combustibles convencionales procedentes del petróleo [12]. El informe *World Energy Outlook 2010*, que ya se ha mencionado anteriormente, revela que el uso de biocombustibles derivados de biomasa seguirá incrementándose rápidamente debido principalmente al aumento en el precio de los combustibles fósiles y al apoyo gubernamental [5]. En esta línea, la Comisión Europea ha establecido que los biocombustibles deben representar un 20 % del total de los combustibles usados en transporte para el año 2020 [13]. Este informe prevé que el uso global de biocombustibles se eleve de 1 mb/d de hoy en día a 4.4 mb/d en el año 2035. También prevé que Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea serán los mayores productores y consumidores mundiales de biocombustibles. Actualmente, los costes de producción de biocombustibles son más elevados que el coste de combustibles convencionales a partir de petróleo importado, por lo que se necesitan fuertes incentivos gubernamentales para que los biocombustibles sean competitivos desde un punto de vista económico frente a los combustibles derivados del petróleo.

e) Fuente energética transitoria hacia una economía basada en el hidrógeno. Las tendencias actuales indican que el futuro del aprovechamiento energético pasa por el empleo del hidrógeno como vector de transferencia de energía [14]. Sin embargo, asumiendo que las tecnologías actuales de aprovechamiento de energía están basadas en el petróleo y sus derivados, se hace necesaria una etapa de transición (Figura 1.3).

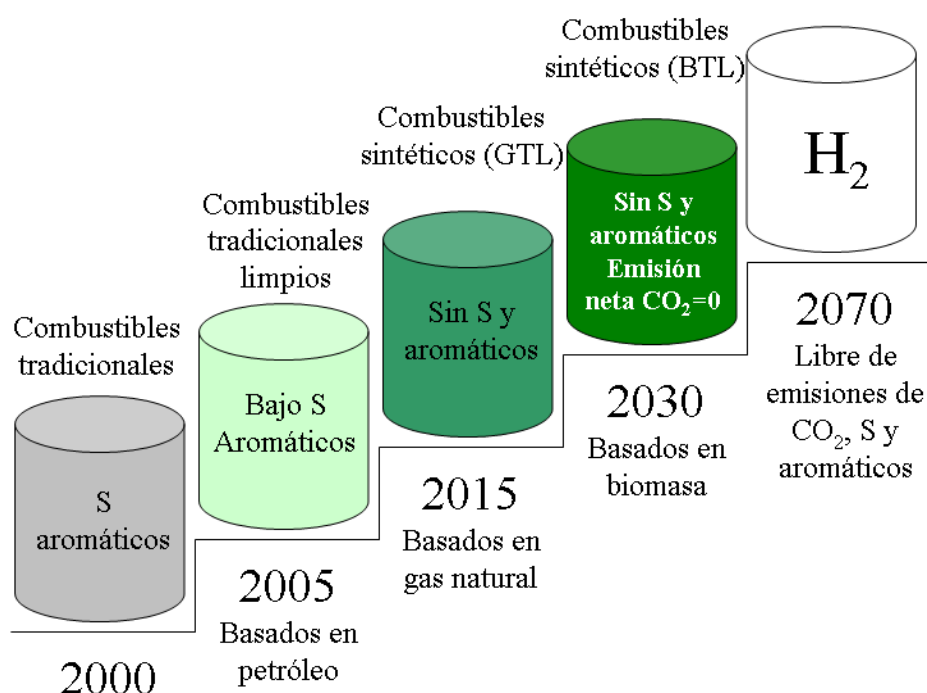


Figura 1.3. Evolución tecnológica de los combustibles y predicción para el futuro (Adaptada de la referencia [14]).

Potencialmente, la fabricación de combustibles líquidos a partir de metano o biomasa reduce sustancialmente las emisiones contaminantes

con respecto a los combustibles convencionales. Además, el hecho de que la ingeniería de automoción desarrollada para los motores diésel sea casi tan eficiente como las pilas de combustible [15], sugiere que los combustibles sintéticos provenientes de fuentes renovables y el hidrógeno podrían coexistir en un mercado energético “no contaminante” [2, 15, 16]. Por esta razón, los procesos GTL y BTL pueden jugar un papel fundamental en la transición, e incluso ser una alternativa, hacia la “era del hidrógeno”. Como se comentó anteriormente, la necesidad de alcanzar los objetivos de los Convenios Marco [4, 5] es un factor de presión hacia el interés de la biomasa, considerándose como la fuente de energía renovable más importante para el siglo XXI.

En las tecnologías GTL, CTL y BTL, el gas natural, el carbón y la biomasa respectivamente, se transforman en productos químicos de interés industrial, entre los que se incluyen gases (etileno, propileno, etc.), hidrocarburos líquidos, ceras y diferentes compuestos oxigenados. Este proceso consta de tres etapas: *a)* producción de gas de síntesis, *b)* síntesis Fischer-Tropsch (FTS); y *c)* mejora de los productos de reacción.

A continuación se comentará con brevedad los distintos procesos de obtención de gas de síntesis en función de la materia prima de partida y posteriormente, se explicará con más detalle la etapa de la síntesis de combustibles líquidos o síntesis Fischer-Tropsch, ya que es la etapa que se estudia en esta Tesis Doctoral.

1.2. Producción de gas de síntesis.

El gas de síntesis, denominado también *syngas* (synthesis gas), es una mezcla gaseosa de CO e H₂ en la que la relación molar CO/H₂ depende de la materia prima de la que se obtiene. El gas de síntesis se puede obtener a partir de gas natural, carbón y biomasa.

La gasificación del carbón es un proceso que data de 1850, cuando los gases derivados del proceso de gasificación se empleaban en la calefacción e iluminación de diversas ciudades británicas y estadounidenses. Sin embargo fue a principios del siglo pasado con el descubrimiento de la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos cuando el carbón se convirtió en la primera materia prima empleada en la obtención de combustibles sintéticos a gran escala [17]. La gasificación del carbón resulta en un gas de síntesis con una relación H₂/CO~0.8.

Los procesos de conversión de metano (gas natural) a gas de síntesis son los que más atención reciben en la actualidad y aquellos que presentan un mayor nivel de implantación a gran escala, debido principalmente al gran potencial de las reservas de gas natural existentes a nivel mundial. Como se observa en la Figura 1.2, la relación entre las reservas y producción de combustibles en el caso del gas natural es inferior a la del carbón. Sin embargo, las reservas mundiales de gas natural se incrementan considerablemente cuando se consideran otro tipo de yacimientos no convencionales, como son aquellos asociados al carbón, y principalmente, aquellos en forma de hidratos (clatratos) que existen en algunos

sedimentos submarinos, aunque es cierto que este último caso requiere del desarrollo de tecnologías viables de extracción. La situación geográfica de los yacimientos de gas natural, alejados de las regiones del planeta de mayor demanda energética, hace que su explotación rentable requiera la conversión *in situ* en productos líquidos transportables [18]. La relación H_2/CO obtenida a partir de la conversión de metano depende de la tecnología utilizada, ya que el gas de síntesis obtenido por reformado de metano con vapor de agua (*steam reforming*) presenta una relación molar $H_2/CO > 3$; mientras que con la oxidación parcial de metano se obtiene un gas de síntesis con una relación $H_2/CO \sim 2$; y con el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono (*dry reforming*) se obtiene un gas de síntesis rico en CO ($H_2/CO \sim 1$) [19, 20].

Por último, el gas de síntesis también se puede obtener a partir de biomasa. En términos generales, el término biomasa incluye madera, residuos forestales, residuos de cosechas agrícolas, residuos urbanos y algas. Desde el punto de vista de la tecnología BTL, la biomasa debe ser gasificada para producir una corriente gaseosa, que debe ser limpiada para obtener el gas de síntesis, y por otra parte cenizas y alquitrán. El principal interés en utilizar la biomasa como materia prima para la producción de hidrocarburos radica en el origen renovable de esta fuente, siendo el balance de producción de CO_2 casi nulo al final del proceso.

En términos generales, la producción y purificación del gas de síntesis en una planta comercial de tecnología GTL supone más del 50 % del coste

global de la misma [20], lo que da una idea de la importancia de reducir el coste económico del proceso de obtención de gas de síntesis, maximizando la eficiencia energética de las plantas. En este sentido, una forma de reducir el coste de producción de combustibles líquidos es maximizando el rendimiento del proceso Fischer-Tropsch, o dicho de otra forma, maximizando la producción de combustibles líquidos mediante el desarrollo de catalizadores más activos en el proceso y altamente selectivos hacia la fracción deseada, que en nuestro caso será la fracción de hidrocarburos diésel (C_{13} – C_{18}).

Por otro lado, el dióxido de carbono es un subproducto secundario en los procesos de producción de gas de síntesis, con una concentración media en el gas de salida del 7–15 %vol., siendo superior cuando la temperatura a la que se realiza el reformado es más baja [15]. En la gasificación del carbón este porcentaje puede aumentar hasta el 50 % [21], y cuando se utiliza biomasa, dependiendo del tipo de materia prima y del gasificador, puede alcanzar el 29 % [11]. Habitualmente, el CO_2 se elimina del corriente efluente mediante captura, condensación y almacenamiento. Sin embargo, se ha de decir que este proceso es costoso (15 % del coste de producción [22]) y además la presencia de CO_2 persiste pues sólo se ha trasladado el emplazamiento de la emisión. Por tanto se hace necesario reducir al máximo su producción y por ello es necesario desarrollar sistemas catalíticos activos en la síntesis FT que sean capaces de hidrogenar directamente el CO_2 o que no produzcan CO_2 durante la hidrogenación de CO. De esta forma no sería preciso el paso de purificación

de gas de síntesis antes de entrar al reactor de síntesis FT o se reducirían las emisiones durante la producción de combustibles líquidos, respectivamente.

En definitiva, la tecnología de producción del gas de síntesis y la materia prima van a definir la tecnología de producción de combustibles sintéticos, y dentro de ello va a determinar el diseño de los catalizadores en el proceso FTS.

1.3. Síntesis Fischer-Tropsch.

1.3.1. Definición y reacciones principales.

La formación de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, conocida como síntesis Fischer-Tropsch (FTS) [23], es una ruta muy atractiva para la producción de combustibles limpios y como fuente de productos químicos. Constituye uno de los pasos más importantes dentro de los procesos GTL, CTL y BTL. Este proceso es un complejo entramado de reacciones primarias y secundarias y que puede definirse como una reacción de polimerización de unidades monoméricas $-CH_2-$ que se forman sobre la superficie del catalizador a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

En la síntesis FT se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, y también productos oxigenados (alcoholes, aldehídos y ésteres), aunque los productos mayoritarios son parafinas lineales y α -olefinas. Los hidrocarburos obtenidos, con punto de ebullición en el rango de diésel, son de alta calidad debido a que no presentan

heteroátomos (S, N), no contienen estructuras poliaromáticas y presentan un índice de cetano elevado. En la Tabla 1.1 se comparan las propiedades físico-químicas del diésel obtenido mediante el proceso GTL (FT-GTL) y el diésel con bajo contenido en azufre (*Ultra-low sulfur diesel*, ULSD) [24].

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas del diésel ULSD y FT-GTL [24].

Propiedad	<i>Ultra-low sulfur diesel (ULSD)</i>	<i>FT-GTL</i>
Índice cetano	53.9	79
Densidad a 288 K (kg/m ³)	827.1	784.6
Viscosidad a 313 K (mm ² /s)	2.467	3.497
Azufre (mg/kg)	46	0.05
Aromáticos (% en peso)	24.4	0.3

Las reacciones que participan en la síntesis FT son numerosas y complejas y se resumen a continuación [25].

1. Formación de parafinas



2. Formación de olefinas



3. Formación de alcoholes



4. Reacción del desplazamiento del gas de agua (*water-gas shift*, WGS)



5. Reacción de desproporción de CO (Boudouard)



6. Oxidación/Reducción del catalizador



7. Formación de carburos



1.3.2. Desarrollo histórico.

La síntesis de hidrocarburos mediante el proceso Fischer-Tropsch se descubrió en 1902 cuando Paul Sabatier y Jean Baptiste Senderens describieron la transformación catalítica de CO y CO₂ en metano y agua con catalizadores de cobalto y níquel trabajando a 523 K y presión atmosférica [26]. Sin embargo fue en la década de los años 20 cuando Franz Fischer y Hans Tropsch describieron la producción de hidrocarburos a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores de hierro trabajando a 600–700 K y 10–15 MPa [23], proceso que se denominó *Synthol*. Estos científicos continuaron sus investigaciones y obtuvieron hidrocarburos líquidos con catalizadores de Co-Fe y Cu-Fe trabajando a 400–450 K y presión atmosférica, momento en el que el proceso pasó a conocerse como síntesis de Fischer-Tropsch, siendo el paso principal en la transformación de carbón, gas natural o biomasa en hidrocarburos. Esta tecnología fue rápidamente implantada a nivel industrial. Así, IG Farben, Ruhrchemie y otras compañías comenzaron la producción industrial de combustibles líquidos sintéticos a mediados de los años 30. A finales de la Segunda Guerra Mundial, varias plantas FTS ya operaban con una producción anual de 4.1 millones de barriles en 1944. Después del conflicto bélico, las plantas FTS fueron cerradas y la tecnología pasó a un segundo plano en Europa.

No obstante, el conocimiento de la tecnología por parte del resto del mundo propició que varios países llevaran a cabo estudios para investigar las posibilidades de esta nueva vía de obtención de hidrocarburos. Estados

Unidos construyó una planta en Bronsville (Texas) en los años 50 empleando gas natural como fuente de gas de síntesis con una capacidad de 6000 b d^{-1} , sin embargo, pocos años después la planta cerró debido a la no competitividad del proceso con respecto al refinado de petróleo, tras el incremento acusado del precio del gas natural y al descubrimiento de nuevas reservas de petróleo.

Aunque la industria alemana y sus investigadores fueron los pioneros en el campo de la producción de combustibles sintéticos, en la actualidad Sasol (Sudáfrica) es la referencia mundial en esta tecnología. En este país, el interés por la tecnología comenzó sobre los años 1930. La primera planta, ubicada en Sasolburg, comenzó a funcionar a mediados de la década 1950 utilizando carbón como materia prima para la producción de gas de síntesis y Fe como catalizador. Esta planta comenzó a producir productos químicos en lugar de combustibles líquidos. El descubrimiento de nuevas y extensas reservas de crudo en Medio Oriente truncó las previsiones en el incremento del precio del petróleo, lo que provocó a nivel mundial un descenso en el interés de la FTS como tecnología alternativa. Sin embargo, en el caso de Sudáfrica, el embargo por parte de la Organización de los Países Exportadores de Petróleo (OPEP) en los años 1970 a consecuencia de la implantación del Apartheid, sirvió para reincentivar la FTS como tecnología de independencia energética, construyéndose en 1980 y 1982 otras dos plantas en Secunda (Sudáfrica), las cuales también utilizaban carbón como materia prima y producían 10 veces más cantidad de combustible que la primera planta. Esta mejora en

la producción se debió principalmente a mejoras en el diseño del reactor, utilizando reactores de lecho fluidizado. Actualmente, Sasol utiliza este tipo de reactores en Sasolburg con catalizadores de Fe para producir olefinas ligeras. Esta misma tecnología se utiliza en la planta que Sasol ha construido en Qatar y que utiliza gas natural como fuente de gas de síntesis y catalizadores de Co. Otras compañías tales como ExxonMobil, Statoil, Syntroleum y ConocoPhillips utilizan reactores tipo *slurry* modificados para producir combustibles sintéticos a partir de gas de síntesis.

Como se ha mencionado, las primeras plantas FTS utilizaban carbón como materia prima. Sin embargo, actualmente el gas natural es la opción más interesante debido al alto contenido en H_2 del gas de síntesis producido. En la actualidad, muchos estudios han centrado su interés en el uso de la biomasa como fuente de gas de síntesis. Esta idea es interesante ya que la biomasa es una materia prima disponible en muchas áreas del planeta y lo que es más importante, su origen renovable hace que el balance neto de emisión de CO_2 sea prácticamente nulo. Choren (Alemania) ha abierto recientemente una planta FTS utilizando biomasa como fuente de gas de síntesis [27]. Esta planta combina la gasificación de la biomasa (Proceso Carbo-V) y la producción de diésel y ceras (posteriormente craqueadas para maximizar la producción de diésel) mediante el proceso FTS (Choren ha denominado este diésel como Sundiesel®). Otros países con grandes reservas de biomasa como Noruega, Suecia o Nueva Zelanda están actualmente estudiando la viabilidad de construir este tipo de plantas BTL.

1.3.3. Mecanismo de reacción.

La síntesis Fischer-Tropsch es una reacción de polimerización que consta de las siguientes etapas: *a)* adsorción de reactivos, *b)* formación de monómeros $-CH_2-$, *c)* crecimiento de la cadena, *d)* terminación de la cadena, *e)* desorción de productos y *f)* readsorción y posterior reacción de dichos productos.

Aunque esta reacción se conoce desde hace casi 100 años, aún existe una gran controversia acerca de la naturaleza de la especie monomérica y del camino que sigue el crecimiento de la cadena de un hidrocarburo [21, 25, 28-30]. Tradicionalmente se han propuesto tres mecanismos y que se detallan a continuación:

1. Mecanismo de carburos. Este mecanismo fue inicialmente propuesto por Fischer y Tropsch [23] y aún sigue siendo el más aceptado en cuanto a la formación de hidrocarburos a partir de H_2/CO con catalizadores de Fe, Co y Ru. Este mecanismo implica la adsorción de CO y la consiguiente disociación, seguido de la reacción entre el carbono (C^*) y el hidrógeno (H^*) para formar los monómeros de reacción (CH_2^*) (el asterisco hace referencia a una especie superficial adsorbida en un centro catalítico activo). Estas especies polimerizan mediante la adición de más monómeros dando lugar a largas cadenas. La presencia de grupos metilenos se ha identificado utilizando técnicas de tránsito isotópico con catalizadores de Ru/SiO_2 , Ni/SiO_2 , Ru/Al_2O_3 y Fe/Al_2O_3 [31-34]. El crecimiento de la cadena termina mediante la eliminación o adición de

hidrógeno para formar olefina o parafina respectivamente [35]. Sin embargo, este mecanismo de reacción no explica la formación de compuestos oxigenados, que también son un coproducto de esta reacción

2. Mecanismo de hidroxi-carbenos. Este mecanismo de reacción sugiere la formación de un hidroxi-carbeno (CHOH^*) como intermedio de reacción e inicio del crecimiento de la cadena. Esta especie se forma mediante hidrogenación parcial de CO no disociado adsorbido (similar al mecanismo modificado de carburos expuesto anteriormente). El enlace C-C se produce mediante la condensación de dos hidroxi-carbenos con la consiguiente eliminación de H_2O . Este modelo explica la formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados [36].

3. Mecanismo de inserción de CO. En este mecanismo, el crecimiento de la cadena tiene lugar por inserción de un intermedio carbonílico (M-CO) en un enlace metal-cadena alquílica [37]. Posteriormente, estas especies sufren diversas reacciones para formar ácidos, aldehídos, alcoholes e hidrocarburos.

La Figura 1.4 muestra un esquema de los tres mecanismos de reacción explicados.

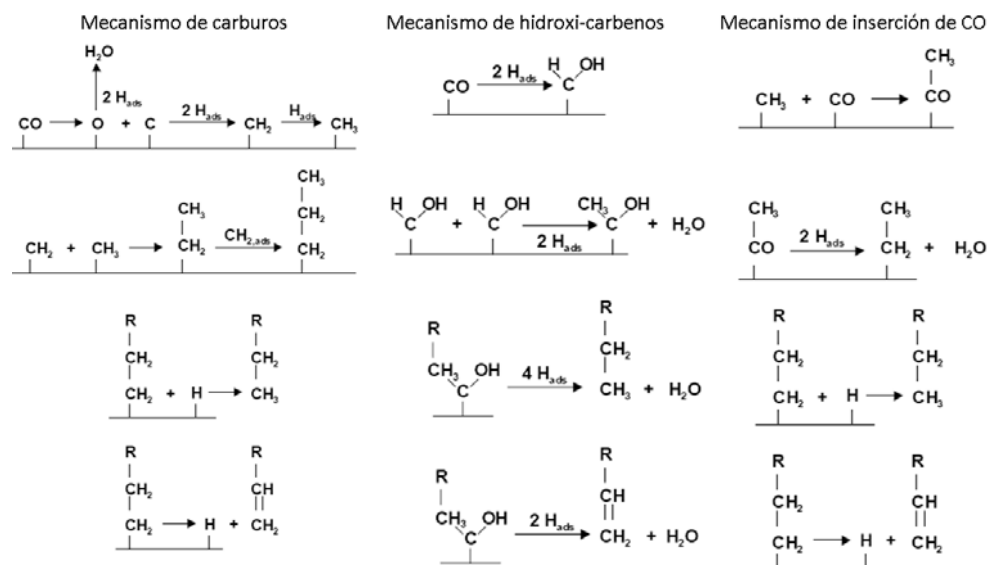


Figura 1.4. Esquema de los tres mecanismos de reacción propuestos tradicionalmente [38].

Todos los mecanismos comparten la idea de la presencia de un intermedio de reacción responsable del crecimiento de la cadena (CH_2^* , CHOH o CO), sin embargo, ninguno es capaz de explicar por sí solo la gran diversidad de productos que se forman en la síntesis Fischer-Tropsch, por lo que algunos investigadores han propuesto otros mecanismos donde intervienen más de un intermedio de reacción. Así, según Dry [39], los hidrocarburos se producen por inserción de unidades $-\text{CH}_2-$ en cadenas alquílicas, mientras que la inserción de CO produce los compuestos oxigenados. Biloen y Sachtler han propuesto mecanismos similares [40].

Algunos autores han propuesto recientemente un mecanismo de formación de las especies monoméricas CH_2^* mediante un proceso de

disociación de CO* en el que interviene directamente los átomos de H* [41-43], en lugar del mecanismo tradicional consistente en la disociación directa de CO* [23]. Así, Ojeda *et al.* [42, 44] han demostrado mediante estudios cinéticos, isotópicos y teóricos que la disociación de CO* asistida por H* es el paso cinéticamente relevante en la reacción Fischer-Tropsch con catalizadores de Fe y Co. Según este modelo [42], la disociación de CO asistida por H* conduce a la eliminación de los átomos de oxígeno en forma de H₂O, mientras que la disociación directa de CO forma especies O*, que posteriormente reaccionan con otras moléculas de CO* para originar CO₂ ($\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2 + 2^*$).

En el caso de los catalizadores de Ru, estudios teóricos sugieren que la hidrogenación de CO ocurre tanto por el mecanismo de los carburos [45], es decir, disociación no asistida de la molécula de CO, como por el mecanismo de disociación asistida por H* [46]. La relevancia de cada vía de disociación de CO depende del tipo de centro en el que el CO se adsorba. Así, varios autores han encontrado que en las terrazas de las partículas de Ru la vía de la disociación asistida por H* está más favorecida energéticamente que la vía de disociación directa de CO [41, 45-47], mientras que en los defectos de las partículas de Ru (esquinas y bordes), el mecanismo más favorable es el de la disociación directa de CO [45, 46, 48-50].

Además de las reacciones primarias explicadas mediante los mecanismos anteriores, muchos otros análisis mecanísticos indican la presencia de reacciones secundarias durante la síntesis de FT. Estas

reacciones tienen lugar cuando las α -olefinas (uno de los productos primarios de la reacción) se readsorben en nuevos centros activos superficiales antes de abandonar el reactor y pueden sufrir reacciones tales como isomerización a olefina interna, craqueo e hidrogenólisis, hidrogenación a parafina, inserción dentro de una cadena de crecimiento e inicio de una nueva cadena [25, 51].

La otra reacción principal implicada en este proceso es la reacción del desplazamiento del gas de agua (WGS, sección 1.3.1). Esta reacción adquiere vital importancia cuando se trabaja con catalizadores de Fe, ya que son sistemas activos en dicha reacción y permiten elevar la relación H_2/CO de una corriente alimento pobre en H_2 durante la reacción y así obtener una estequiometría adecuada para llevar a cabo el proceso. Por el contrario, los sistemas catalíticos empleados con Co o Ru apenas presentan actividad en la reacción WGS [52]. Considerando que en esta Tesis Doctoral los catalizadores estudiados se basan en Ru y que no es activo en esta reacción, no se va a realizar una explicación detallada de los distintos mecanismos que se han propuesto para dicha reacción aunque se puede encontrar más información en las siguientes referencias [28, 53-55].

1.3.4. Distribución de productos Anderson-Schulz-Flory (ASF).

La distribución de productos de la síntesis de Fischer-Tropsch se describe mediante ecuaciones desarrolladas originalmente para cinéticas de polimerización. Según estos modelos, también conocidos como

Anderson-Schulz-Flory (ASF), la distribución de productos en este proceso viene determinada por la expresión:

$$W_n = n \cdot (1-\alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

donde n es el número de átomos de carbono de una cadena, W_n es la fracción en peso de cadenas con n átomos de carbono y α es la probabilidad de crecimiento de cadena para pasar de n a $n+1$ átomos de carbono. La Figura 1.5 muestra la selectividad a los distintos productos en función de la probabilidad de crecimiento de la cadena.

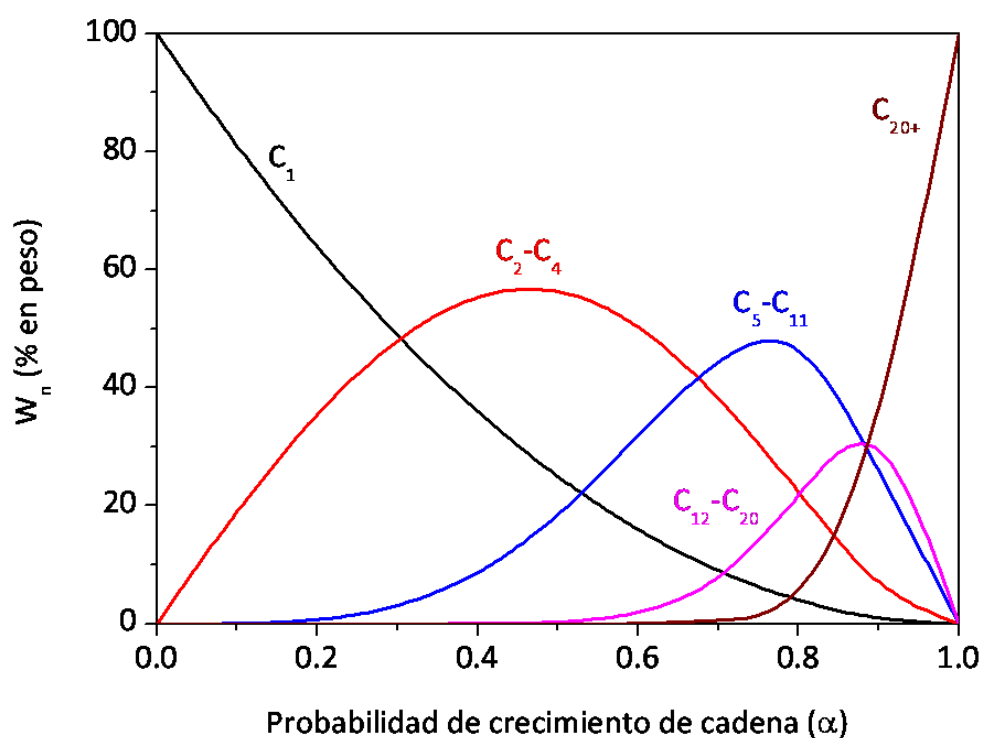


Figura 1.5. Selectividad a los distintos productos de reacción FTS en función de la probabilidad de crecimiento de la cadena (α).

La probabilidad de crecimiento de cadena o parámetro α determina la distribución de productos, depende de la longitud de la cadena y viene definido por la siguiente expresión:

$$\alpha_n = \frac{\sum_{i=n+1}^{\infty} \phi_i}{\sum_{i=n}^{\infty} \phi_i} = \frac{k_{p,n}}{k_{p,n} + k_{t,n}} \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

donde $k_{p,n}$ es la velocidad de propagación o crecimiento de la cadena de n átomos de carbono; $k_{t,n}$ es la velocidad de terminación de la cadena de n átomos de carbono; y ϕ_n es la fracción molar del producto de n átomos de carbono. Experimentalmente, el valor de α puede determinarse a partir de la ecuación 1.9 expresada en forma logarítmica, representando $\log(W_n/n)$ frente a n según la siguiente ecuación:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \cdot (\log \alpha) + \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad (\text{Ecuación 1.11})$$

La ecuación 1.10 implica que la síntesis Fischer-Tropsch no es selectiva a un único producto de reacción o a un rango específico de número de carbonos, siendo el metano la única excepción, el cual puede producirse con una selectividad del 100 % ($\alpha=0$). No obstante, existe la posibilidad de controlar, dentro de ciertos límites, la composición de la mezcla de productos obtenida modificando las condiciones de reacción o el catalizador. La Tabla 1.1 muestra la influencia de algunas variables experimentales en la conversión y distribución de productos.

Tabla 1.1. Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de productos.

Variable	α^a	$C_n^= / C_n^b$	S_{C1}^c	X_{CO}^d
↑ Temperatura	↓	*	↑	↑
↑ Presión	↑	*	↓	↑
↑ Relación H_2/CO	↓	↓	↑	↑
↑ Tiempo de residencia	↑	↓	*	↑

^aProbabilidad de crecimiento de cadena
^bRelación 1-olefinas/n-parafinas
^cSelectividad hacia metano
^dConversión de CO
 *Relación compleja dependiente de la composición del catalizador

1.3.4.1. Desviación de la distribución ideal.

Aunque se ha indicado que la síntesis Fischer-Tropsch es una reacción de polimerización, esta afirmación no debe considerarse estrictamente como tal. En primer lugar, el monómero tiene que formarse *in situ* sobre la superficie del catalizador a partir de las moléculas de CO e H_2 . En segundo lugar, las velocidades de las reacciones superficiales dependen del tamaño de la cadena para el caso de los hidrocarburos C_1 - C_4 . Por último, los productos de reacción pueden sufrir reacciones secundarias que influyen en la distribución global. Estos fenómenos provocan desviaciones de la distribución ASF y principalmente son:

- Selectividad hacia metano anormalmente alta para la inmensa mayoría de sistemas catalíticos y condiciones de reacción [25, 56-58].
- Selectividad hacia etileno y etano anormalmente baja y alta respectivamente [59-65].

- Probabilidad de crecimiento de la cadena dependiente del tamaño de la misma, originando una selectividad mayor de la esperada para los hidrocarburos más pesados, debido a la participación de las reacciones secundarias [51, 66].

1.3.5. Mejora de la calidad de los productos FT.

La síntesis Fischer-Tropsch produce una mezcla de hidrocarburos lineales de elevado peso molecular y gran pureza que pueden tener diversas aplicaciones: productos farmacéuticos, industria cosmética, etc. Pero este mercado es muy limitado y fácilmente saturable. Algunas de las parafinas obtenidas pueden utilizarse como lubricantes. Sin embargo, la principal aplicación de las ceras producidas en la síntesis Fischer-Tropsch es la obtención de combustibles sintéticos tales como gasolina y diésel. La gasolina ideal consiste en una mezcla de alcanos C_5 - C_{12} con un alto nivel de ramificación, mientras que el diésel ideal está formado por alcanos C_{13} - C_{18} de cadena lineal [39].

Las cadenas parafínicas (ceras) obtenidas se pueden transformar en otras de menor longitud mediante un proceso de hidrocrqueo, originándose así una mezcla de hidrocarburos más ligeros cuyo punto de ebullición es similar al de los destilados del petróleo. Esta mezcla se separa mediante un proceso de destilación en diferentes fracciones lineales. Tal como se mencionó anteriormente, las parafinas lineales constituyen un aspecto negativo para la calidad (octanaje) de la gasolina producida. Por tanto, el número de octano de las ceras hidrocrqueadas se tiene que

mejorar por medio de diferentes procesos como isomerización, reformado catalítico, alquilación y oligomerización. Sin embargo, los hidrocarburos lineales obtenidos en la fracción C_{13} - C_{18} son excelentes para utilizarlos como combustible diésel debido a que poseen un elevado índice de cetano, alrededor de 75 (cuando los requerimientos mínimos son 45–50) [67]. Estos combustibles sintéticos son de alta calidad, pues no poseen compuestos aromáticos, nitrogenados y/o azufre. Por esa razón, se pueden mezclar también con otros combustibles de menor calidad para así mejorar las características de estos últimos.

Habitualmente, los procesos de mejora tipo craqueo, isomerización y oligomerización de los productos obtenidos en este proceso suponen un 15 % del coste del proceso GTL [14].

1.3.6. Condiciones de operación y reactores.

Las condiciones típicas de operación en la reacción de Fischer-Tropsch son entre 470 y 620 K y una presión total entre 2 y 6 MPa, operando normalmente en uno de los dos regímenes siguientes [68]: a baja temperatura (*low temperature Fischer-Tropsch*, LTFT), a temperaturas entre 470 y 530 K y con catalizadores basados en Fe y Co para formar hidrocarburos de elevado peso molecular; y a alta temperatura (*high temperature Fischer-Tropsch*, HTFT), entre 570 y 630 K y con catalizadores basados en Fe para formar hidrocarburos de cadena corta, principalmente.

En principio, existen diversas tecnologías apropiadas para llevar a cabo este proceso altamente exotérmico (entalpía de reacción 170 kJ mol^{-1}). Los reactores de lecho móvil (*moving bed reactor*) se utilizan normalmente en procesos HTFT mientras que los reactores multitubulares de lecho fijo y tanques agitados (reactores tipo slurry) se emplean en procesos LTFT. Por ejemplo, el proceso Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) utiliza reactores tubulares de 2.4 cm de diámetro y una longitud de 12.2 m. Estos reactores son fáciles de manipular y diseñar porque todos los tubos se comportan de forma similar. Sin embargo, presentan el inconveniente de que pueden generarse caídas de presión y es difícil eliminar el calor formado durante la reacción.

Otro ejemplo son las columnas trifásicas de burbujas (reactores tipo *slurry bubble column*) desarrollados por Sasol. Estos reactores son muy apropiados para la producción de olefinas ligeras, gasolina y diésel, sin embargo, uno de los problemas que presenta es la separación del catalizador. En la Tabla 1.2 se muestra un resumen de las principales ventajas y desventajas de los reactores de lecho fijo y de las columnas de burbujas.

Tabla 1.2. Ventajas (+) y desventajas (-) de los reactores FTS. Adaptado de [68].

	<i>Lecho fijo</i>	<i>Bubble column</i>
Difusión por los poros	-	+
Cantidad de catalizador	+	-
Transferencia de masa	+	-
Eliminación de calor	-	+
Cambio de catalizador	-	+
Atricción del catalizador	+	-
Coste	-	+

Hoy en día se intenta mejorar el rendimiento de estos reactores. Entre varias opciones, una que se está investigando es la variación de la geometría del catalizador. En esta línea, los monolitos *Honeycomb* (elevado número de canales paralelos e idénticos con elevada densidad de celda) presentan la ventaja de que tienen una elevada área superficial y baja probabilidad de crear caídas de presión. Además se mejora significativamente la transferencia de masa entre el gas, el líquido y el catalizador. Sin embargo, se hace necesaria la recirculación del líquido para mantener un elevado caudal y mantener así el régimen de Taylor en el interior de los capilares.

Otro tipo de tecnologías son los denominados reactores microestructurados o de microcanales, que debido a su efectividad a la hora de eliminar el calor producido en la reacción, es posible operar de forma isoterma y con catalizadores más activos.

Finalmente, los reactores de membrana son una opción tecnológica aún poco desarrollada pero que están despertando un gran interés en los últimos años. Las membranas pueden tener diversas funciones como por ejemplo alimentar uno de los reactivos de forma axial y distribuída en todo el reactor, de forma que el calor producido en la reacción estará más distribuido; y también para eliminar selectivamente el H_2O , que es un coproducto de reacción y que puede transformar los centros activos del catalizador en especies inactivas desde el punto de vista catalítico.

1.3.7. Catalizadores activos en la síntesis Fischer-Tropsch.

Los elementos activos en FTS son los elementos de los grupos 8–10 de la Tabla Periódica, y de ellos, los más activos son Fe, Co y Ru [12, 25]. A continuación se resumen las principales propiedades de los catalizadores basados en Fe y Co. El Ru, al ser el metal en estudio de esta Tesis Doctoral, se tratará de forma más detallada en una sección posterior.

1.3.7.1. Hierro.

El hierro es uno de los metales activos en FTS más estudiado debido principalmente a su bajo coste y a su amplia distribución de productos obtenida, que incluye parafinas y olefinas (lineales y ramificadas) y compuestos oxigenados; aunque bien es cierto que esta selectividad depende de la composición del catalizador (uso de promotores) y las condiciones de reacción.

El hierro forma diversas fases tales como hierro metálico, óxidos y carburos de Fe [25]. Aunque la fase más activa en FTS aún no se ha identificado inequívocamente, debido en parte a la ausencia de técnicas de caracterización *in situ*, estudios recientes señalan a distintos carburos de Fe (carburo de Hägg) como especies clave para obtener elevada velocidad de reacción FTS [69].

Típicamente, estos catalizadores se preparan mediante la precipitación de hidróxidos y óxidos de Fe a partir de una disolución de precursores metálicos de Fe. Después, el precipitado se lava, se seca y se trata en aire a

elevada temperatura (573–773 K). Finalmente, el precursor catalítico se trata con una corriente de CO [70], H₂ or H₂/CO [71] antes de llevar a cabo la reacción.

Con el objetivo de aumentar la resistencia a la atricción se suelen soportar partículas de hierro sobre materiales inorgánicos, aunque en general, estos catalizadores poseen menores velocidades de reacción.

Además, distintos óxidos (ZnO, MnO), metales (Cu, Ru) y elementos alcalinos (K, Na, Cs, Rb) se añaden como promotores con el fin de mejorar la integridad estructural o las propiedades catalíticas de estos sistemas.

1.3.7.2. Cobalto.

Los catalizadores basados en Co producen fundamentalmente cadenas largas de alcanos lineales [35]. Típicamente, los catalizadores basados en Co se activan con una corriente de H₂ a 470–720 K para transformar el óxido de Co en Co metálico, que es la fase activa en FTS [36]. Recientemente se ha demostrado que la actividad por centro activo, conocida como *turnover frequency* (TOF), no está muy influenciada por el tamaño de partícula de cobalto cuando el tamaño es superior a ~10 nm [72, 73], pero disminuye a medida que el tamaño de partícula disminuye de ese valor. Aunque aún no existe una explicación inequívoca sobre este requerimiento, está ampliamente demostrado que se requiere un tamaño mínimo de cobalto para formar un catalizador activo en FTS.

Normalmente, los catalizadores basados en cobalto constan de pequeñas partículas de 10–20 nm depositadas mediante impregnación con sales de Co^{2+} en materiales inorgánicos como Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 . El soporte proporciona resistencia mecánica y estabilidad térmica frente a la aglomeración de las partículas de cobalto durante la reacción. Además, la naturaleza química del soporte determina la reducibilidad del óxido de cobalto para formar partículas metálicas.

Al igual que ocurre con los catalizadores de hierro, normalmente se añaden distintos promotores tales como metales nobles (Ru, Pt o Rh) u óxidos metálicos (MnO_x , ZrO_2 , MgO , CeO_2) que mejoran la actividad, selectividad y/o estabilidad durante la reacción FTS [74-76].

Por otro lado, como ya se indicó anteriormente, el agua es el principal producto de la reacción y tiene una gran influencia en la actividad de los catalizadores basados en Co dependiendo de la presión parcial de la misma que a su vez depende directamente del nivel de conversión [44, 77-79]. Así, una baja presión parcial de agua conlleva un efecto positivo en la velocidad de FTS y selectividad a productos C_{5+} , mientras que una presión elevada de agua inhibe la reacción, probablemente debido a la oxidación del Co.

El Co no es activo en la reacción de *water gas shift* y por tanto se utiliza normalmente con gas de síntesis procedente de gas natural ($\text{H}_2/\text{CO}=2$). Como se comentó anteriormente (sección 1.3.3), cuando se usa gas de síntesis procedente de biomasa o carbón ($\text{H}_2/\text{CO}<2$), se utilizan los catalizadores basados en hierro, ya que son activos en esta reacción y

permiten ajustar la relación H_2/CO a un valor adecuado para FTS ($H_2/CO \sim 2$).

1.4. Síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de rutenio.

El Ru es el metal más activo en la reacción de hidrogenación de CO entre todos los metales del Grupo 8 de la Tabla Periódica de los Elementos. Produce ceras de elevado peso molecular trabajando a alta presión y baja temperatura [29, 80]. En general, la probabilidad de crecimiento de cadena (α) que se obtiene con catalizadores basados en Ru es de 0.85–0.95 mientras que los valores de α obtenidos con Co e Fe son 0.70–0.80 y 0.50–0.70 respectivamente [29]. A pesar de su elevado precio [30], su estudio a nivel científico y uso está justificado ya que produce hidrocarburos incluso a presión atmosférica. La elevada actividad de los catalizadores basados en Ru implica una disminución en los costes de producción de combustibles FTS [11, 12].

Al igual que ocurre con Fe o Co, la distribución de productos está muy influenciada por las condiciones de reacción y por la composición del catalizador. Así, la longitud de la cadena depende de la temperatura, la presión y la naturaleza del soporte, aumentando dicha longitud a medida que aumenta la presión total y disminuye la temperatura de reacción.

Se ha establecido que la actividad específica de Ru en FTS depende del tamaño de partícula (al igual que ocurre con Co). Los catalizadores de Ru con un tamaño de partícula de 3–4 nm tienden a aglomerarse durante la

reacción, mientras que para tamaños mayores, este fenómeno no se produce [81]. Estudios recientes han señalado que existe un tamaño de partícula óptimo en torno a 7–8 nm [82, 83] en el cual el rendimiento de FTS está maximizado, sin embargo no existen estudios exhaustivos que comprendan mayores tamaños de partícula. Tampoco existen en bibliografía estudios detallados de cómo afecta el distinto tamaño de partícula de Ru a la estabilidad del catalizador y a la distribución de productos.

Los catalizadores basados en Ru presentan la ventaja de que pueden operar en condiciones de elevada presión parcial de agua. Hay estudios que confirman que la adición de agua a la mezcla H_2/CO tiene un efecto positivo en la actividad y selectividad a hidrocarburos pesados, ya que actúa como una fuente de hidrógeno para formar intermedios de reacción [84]. Además, el Ru puede operar en presencia de otras atmósferas de compuestos oxigenados lo que es de vital importancia cuando se trabaja con gas de síntesis procedente de la biomasa [82]. Al igual que Co, el Ru no es activo en WGS, por lo que se usa con gas de síntesis cuya relación H_2/CO sea igual a 2.

Los catalizadores de Ru se desactivan durante FTS debido principalmente a depósitos de especies carbonosas en la superficie del catalizador. Ni la oxidación de la fase activa, ni la aglomeración de las partículas de Ru en condiciones de reacción parecen jugar un papel importante en el mecanismo de desactivación de estos catalizadores [85].

Al igual que con los catalizadores basados en Fe y Co, el rendimiento catalítico de los catalizadores de Ru se modifica con la adición de distintos elementos tales como Mn [83], que incrementa la actividad y estabilidad de los catalizadores.

Por otro lado, el Ru también se usa como promotor de los catalizadores basados en Fe y Co con el objeto de incrementar la reducibilidad de los óxidos de Co e Fe e incrementar el rendimiento del proceso [86, 87].

En la Tabla 1.3 se compara el rendimiento y las propiedades de los catalizadores de Fe, Co y Ru.

Tabla 1.3. Resumen de las propiedades y rendimiento FTS de los catalizadores basados en Fe, Co y Ru.

Propiedad	Fe	Co	Ru
Actividad en FTS	Baja velocidad de reacción	Elevada velocidad de reacción	Muy elevada velocidad de reacción
Selectividad	Cadenas de hidrocarburos ligeras	Cadenas de hidrocarburos largas	Cadenas de hidrocarburos largas
Gas de síntesis	Carbón, biomasa, gas natural	Gas natural	Gas natural
Actividad en WGS	Activo	Inactivo	Inactivo
Veneno	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S
Temperatura de reacción	Elevada (570–630 K)	Baja (470–530 K)	Baja (470–530 K)
Coste*	Barato (1)	Relativamente caro (1000)	Muy caro (50000)

*Asumiendo el coste de Fe como 1 [39].

Como ya se ha comentado, el Ru es el metal más activo y el que presenta una mayor selectividad hacia hidrocarburos pesados (mayor α), y es ahí donde radica el interés científico de este metal. Una búsqueda rápida en *Scopus* refleja el interés creciente que existe en el estudio sobre este metal en la reacción Fischer-Tropsch. La Figura 1.7 refleja además la gran cantidad de estudios existentes de Fe y Co frente a los estudios publicados con Ru, quedando visible que es el metal menos estudiado de los tres metales activos en FTS.

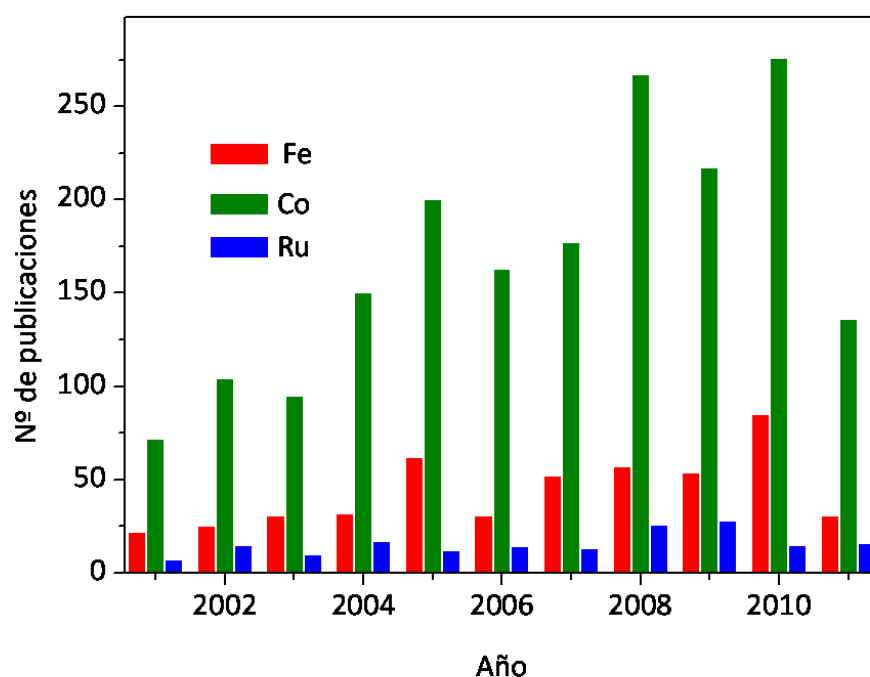


Figura 1.6. Número de publicaciones acerca de la síntesis Fischer-Tropsch en la última década (Junio 2011).

El gran inconveniente de este metal en cuanto a su aplicación industrial es su elevado coste y su escasa disponibilidad. Por ello, es necesario maximizar su eficiencia en términos de actividad y producción de hidrocarburos con el objetivo de hacer el proceso más competitivo a nivel industrial respecto a los procesos que operan con Fe o Co. De hecho, si se pretende utilizar la biomasa como materia prima de gas de síntesis con el objeto de mitigar las emisiones de CO₂ y teniendo en cuenta que es una materia prima deslocalizada por todo el mundo, puede hacerse necesario un uso local y eficiente de la misma en plantas de menor dimensión. Este hecho dependerá en gran parte del empleo de catalizadores altamente activos en la síntesis de Fischer-Tropsch con el objetivo de tener el mayor rendimiento posible en el proceso [10, 30]. En este sentido se hace necesario obtener catalizadores basados en Ru activos en la síntesis Fischer-Tropsch y con una elevada selectividad a la fracción diésel (la selectividad a C₁₃–C₁₈ es máxima cuando $\alpha \sim 0,85$, ver Figura 1.5). En este contexto, se ha optado por maximizar la selectividad a la fracción diésel mediante la elección de un soporte adecuado en cuanto a sus propiedades físico-químicas y por la determinación del tamaño de partícula óptimo para el que la actividad es máxima. En los correspondientes Capítulos de la presente Memoria se hará un repaso más extenso de los distintos estudios que se han llevado a cabo en relación a estos tipos de estudios: influencia del soporte en catalizadores basados en Ru para la síntesis Fischer-Tropsch, desactivación y regeneración térmica de los catalizadores de Ru, influencia del tamaño de partícula, mecanismo de reacción en catalizadores basados en Ru e influencia de la adición de Cl en los catalizadores de Ru para la

síntesis Fischer-Tropsch. A continuación se comenta brevemente la importancia que tienen el soporte y el tamaño de partícula de Ru en la preparación y actividad de catalizadores, los distintos mecanismos de desactivación de los catalizadores activos en FTS y la naturaleza del centro activo en los catalizadores basados en Ru.

1.5. Influencia del soporte en la síntesis de Fischer-Tropsch.

La mayoría de los catalizadores que se utilizan en catálisis heterogénea consisten en uno o varios componentes activos depositados en un soporte de elevada área superficial, cuyo principal objetivo es obtener una dispersión óptima y la estabilización de dichos componentes activos frente a la aglomeración. Sin embargo, en algunas reacciones el soporte no es inerte y la actividad catalítica depende tanto del componente activo como del soporte [88, 89]. En el caso de los catalizadores soportados basados en Ru, hay diversos trabajos que confirman que hay soportes que interaccionan con el Ru, modificando sus propiedades electrónicas y consecuentemente, sus propiedades catalíticas. Probablemente, el soporte más estudiado es el dióxido de titanio (TiO_2) [61, 90-96] ya que la actividad catalítica que presentan los catalizadores preparados con dicho soporte es muy elevada comparada con la actividad que presentan los catalizadores preparados con otros soportes inorgánicos tales como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o zeolitas. La elevada actividad que los catalizadores Ru/ TiO_2 presentan se relaciona con el hecho de que la reacción ocurre preferencial o exclusivamente en la interfase metal-óxido [97]. El siguiente esquema

muestra uno de los mecanismos de reacción propuestos para la formación de metano a partir de CO con catalizadores basados en metales nobles, en el que la molécula de CO se activa tras la interacción con el metal y el soporte [98].

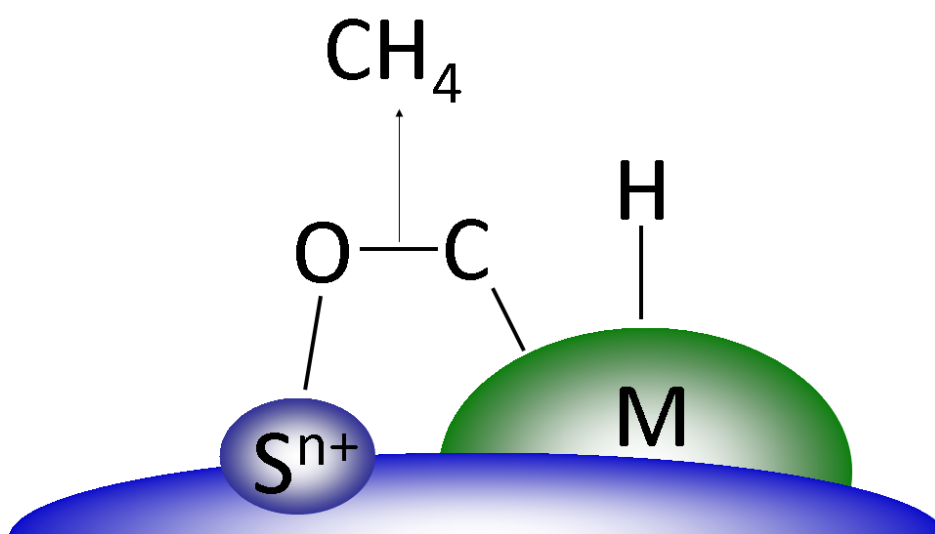


Figura 1.7. Mecanismo de reacción de formación de metano en catalizadores basados en metales nobles que interaccionan con el soporte (adaptado de [98]).

S^{n+} es el catión del óxido inorgánico y M es el metal noble.

En el caso del TiO_2 , esta interacción entre el soporte y el metal noble es perjudicial para la actividad catalítica cuando los catalizadores se tratan en H_2 a temperaturas por encima de 773 K. Tauster [94, 95] fue uno de los primeros investigadores en utilizar el término de interacción fuerte entre metal y soporte (*strong metal-support interaction*, SMSI) para explicar la menor capacidad de adsorción de CO e H_2 de los metales nobles cuando se depositan en materiales como TiO_2 y se tratan con H_2 a temperaturas por

encima de 773 K. Inicialmente se asoció esta pérdida de capacidad de adsorción de las moléculas de CO e H₂ a la formación de compuestos intermetálicos M-Ti, pero estudios posteriores han confirmado la migración de cristales de TiO_x hacia la superficie de las partículas metálicas como principal motivo de dicha inhibición [99, 100].

Sin embargo, aún no existe información de cómo afecta la estructura del soporte a la dispersión del Ru ni de qué forma se deposita el Ru en el TiO₂ en función de la naturaleza de la fase de dicho soporte. Éste será uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral.

Por otro lado, los autores que han trabajado con este tipo de catalizadores [61, 91, 96] sostienen que este tipo de catalizadores son altamente activos pero que su actividad no es estable, observándose una desactivación importante a medida que transcurre la reacción. No se ha encontrado en la bibliografía ningún estudio exhaustivo que evidencie las principales causas de desactivación y aclare si existe o no la posibilidad de regenerar la actividad inicial de dichos catalizadores.

1.6 Desactivación de los catalizadores activos en la síntesis Fischer-Tropsch.

La desactivación de los catalizadores, es decir, la pérdida de actividad catalítica con el tiempo, es un problema que afecta a todos los procesos catalíticos de interés industrial y que normalmente se traduce en el reemplazo del catalizador, lo que supone un coste elevado [101]. La

desactivación del catalizador en un proceso catalítico es inevitable, pero sus consecuencias pueden ser impedidas, retardadas o incluso reversibles [101]. Por ello, existe una especial motivación para entender y estudiar la desactivación de los catalizadores con el objetivo de diseñar catalizadores estables y optimizar los procesos catalíticos, previniendo o ralentizando la desactivación del catalizador y hacer el proceso económica y tecnológicamente interesante. La siguiente tabla muestra un resumen de los principales mecanismos de desactivación.

Tabla 1.4. Mecanismos de desactivación de catalizadores (adaptado de [101]).

Mecanismo	Tipo	Descripción
Envenenamiento	Químico	Quimisorción de especies en los centros activos e inhibición de la adsorción de reactivos
Ensuciamiento	Mecánico	Deposición física de especies en la superficie y poros del catalizador
Degradación térmica	Térmico	Pérdida de área catalítica superficial, área del soporte y de reacciones entre el centro activo y el soporte
Formación de vapor	Químico	Reacción entre el gas y la fase catalítica para formar compuestos volátiles
Reacción gas-sólido Reacción sólido-sólido	Químico	Reacción entre un fluido, soporte o promotor con la fase activa para formar una fase inactiva
Rozamiento	Mecánico	Pérdida de catalizador debido a abrasión

En el caso de los catalizadores activos en la síntesis Fischer-Tropsch, que es la reacción que se estudia en esta Tesis Doctoral, se han propuesto diversos mecanismos de desactivación. Entre ellos, se ha propuesto el envenenamiento, sinterizado de las partículas metálicas, formación y depósito de especies de carbón, oxidación o carburización de la fase activa,

reconstrucción superficial y desactivación mecánica por abrasión [102]. Específicamente, en el caso de los catalizadores basados en Ru, se ha indicado en bibliografía que los principales mecanismos que conllevan a la desactivación de este tipo de catalizadores son: la formación de compuestos volátiles durante la reacción, el sinterizado de las nanopartículas de Ru y la formación y depósito de especies carbonosas (coque e hidrocarburos) en los centros activos [85, 103-107].

1.7. Influencia del tamaño de partícula en la síntesis Fischer-Tropsch.

Otro de los parámetros que se estudiarán en esta Tesis Doctoral es el efecto del tamaño de partícula de Ru en el rendimiento de la reacción en términos de actividad intrínseca por centro activo y selectividad a hidrocarburos pesados (C_6^+).

Se ha indicado que las reacciones catalizadas por los metales de transición están muy influenciadas por el tamaño de partícula metálica [108]. A medida que decrece el tamaño de partícula, la velocidad de reacción puede decrecer (sensibilidad a la estructura de tipo I), incrementarse (tipo II) o permanecer constante (tipo III).

La reacción de hidrogenación de CO se enmarca dentro de las reacciones de sensibilidad a la estructura tipo I [50, 72, 73, 108, 109], en las que la velocidad de reacción disminuye drásticamente para valores inferiores a un tamaño crítico de partícula. En esta reacción, el orbital

molecular π del CO necesita ser activado por un centro activo que posea una configuración de varios átomos metálicos en las esquinas y defectos de las partículas [108]. Físicamente, estudios teóricos indican que esta configuración no es posible encontrarla en partículas metálicas de tamaño inferior a 2 nm, por lo que partículas de tamaños más pequeños no son activas en FTS [108]. Como se comentó en el apartado 1.3.7.2, ha habido un interés creciente en los últimos años en el desarrollo de catalizadores de Co con un tamaño óptimo que permita obtener el máximo rendimiento durante la reacción [72, 73, 109, 110]. Todos estos trabajos coinciden en la existencia de un tamaño óptimo de partícula de Co, alrededor de 8 – 10 nm, para el que la velocidad de reacción es máxima, decreciendo la velocidad intrínseca por centro activo a medida que el tamaño es menor. Sin embargo, en lo que no parece haber un consenso es en el motivo por el cual las partículas más pequeñas presentan esta menor velocidad de reacción. Algunos estudios recientes afirman la presencia de CO adsorbido fuertemente sobre las partículas más pequeñas [72, 110], de ahí la menor velocidad de reacción. Otro estudio [73] ha indicado la presencia de centros de $\text{Co}^{\delta+}$ en la interfase de la partícula metálica y el soporte (zeolita), en el que la velocidad de reacción es menor.

En el caso de los catalizadores basados en Ru, hay diversos estudios que mencionan que efectivamente, la actividad catalítica de este tipo de catalizadores depende del tamaño de partícula [82, 83, 90, 111, 112]. Sin embargo, estos trabajos únicamente establecen que la actividad catalítica de Ru depende del tamaño de partícula, sin aportar ninguna evidencia que

clarifique por qué las partículas metálicas más pequeñas son menos activas que las de mayor tamaño. De hecho tampoco se ha encontrado en la literatura ningún trabajo que contemple tamaños de partícula en un rango tal que permita visualizar este efecto. Tampoco se ha descrito cómo varía el rendimiento catalítico en términos de estabilidad catalítica y distribución de productos en función del tamaño de partícula de Ru

1.8. Naturaleza del centro activo en la síntesis Fischer-Tropsch.

En esta Tesis Doctoral también se tratará de identificar la naturaleza del centro activo en las nanopartículas de Ru para la síntesis Fischer-Tropsch.

En apartados anteriores, cuando se habló del mecanismo de reacción FTS con catalizadores de Ru (sección 1.3.3), se ha comentado que el mecanismo de reacción depende del tipo de centro de adsorción de CO. Varios estudios teóricos han confirmado que en las terrazas de las partículas de Ru el mecanismo más favorable es la disociación de CO asistida por H* [41, 45-47] mientras que en las esquinas, bordes y otros defectos de las partículas, el mecanismo más favorable es la disociación directa de CO [45, 46, 48-50]. En bibliografía existen varios estudios experimentales para catalizadores basados en Fe y Co [41-43, 113], pero aún no existen estudios experimentales que demuestren qué tipo de mecanismo sigue la hidrogenación de CO con catalizadores basados en Ru. Se pretende realizar un trabajo experimental que verifique los datos

teóricos que se han reportado en la bibliografía y que nos permitan conocer la naturaleza del centro activo en las nanopartículas de Ru.

Por otro lado, en el apartado anterior (sección 1.7), se describió que en las partículas pequeñas (<10 nm), la actividad catalítica es menor que en las partículas grandes, debido a la adsorción irreversible de CO en dichas partículas [72, 82, 111, 112]. Existe en bibliografía varios estudios que indican que la adición de Cl [83, 114, 115] mejora el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en Ru, pero tampoco se ha demostrado aún la influencia que tiene el Cl en los centros activos de las partículas de Ru para aumentar la actividad catalítica de estos catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch.

Capítulo 2

Objetivos

2

Objetivos de la Tesis Doctoral

Tal y como se explicó en el Capítulo anterior, actualmente existe un interés creciente en la producción de combustibles líquidos sintéticos para el transporte a partir de gas de síntesis mediante la síntesis Fischer-Tropsch. Este proceso se lleva a cabo principalmente con catalizadores basados en Fe o Co. Aunque el Ru es el metal más activo en esta reacción, su elevado coste impide la aplicación de catalizadores basados en este metal a nivel industrial. Para que los catalizadores basados en Ru sean competitivos es necesario maximizar su eficiencia en términos de actividad y selectividad a las fracciones deseadas. De hecho, esto es de vital importancia si se pretende utilizar la biomasa como futura materia prima alternativa a los combustibles fósiles, teniendo en cuenta que al ser una

materia prima deslocalizada requiere un uso local y eficiente de la misma. Así, los objetivos fundamentales de esta Tesis Doctoral son tres:

1. Obtener catalizadores basados en Ru activos en la síntesis de Fischer-Tropsch con una elevada selectividad a la fracción diésel (la selectividad a la fracción diésel, C_{13} – C_{18} , es máxima cuando $\alpha \sim 0.85$, Figura 1.5 del Capítulo 1).

2. Estudiar el mecanismo de reacción con catalizadores de Ru.

3. Elucidar la naturaleza del centro activo en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru.

Para ello:

- se realizará un estudio que permita elegir un soporte con propiedades físico-químicas adecuadas para obtener el máximo rendimiento en esta reacción.

- se determinará el tamaño de partícula de Ru óptimo en el que el rendimiento catalítico está maximizado en términos de estabilidad, conversión de CO y selectividad a la fracción deseada.

- se estudiarán los mecanismos de desactivación de los catalizadores basados en Ru y la posibilidad de regenerar la actividad inicial mediante tratamientos térmicos con H_2 o aire.

- se hará un estudio cinético para comprobar el mecanismo por el cual transcurre la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru.

- se estudiará la influencia de la presencia de Cl en la actividad catalítica de los catalizadores basados en Ru.

A continuación se establecen los objetivos específicos desarrollados en cada Capítulo de esta Tesis Doctoral.

1. Efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru.

En primer lugar se preparará una serie de catalizadores de Ru soportado sobre distintos materiales con diferentes propiedades físico-químicas tales como área superficial y estabilidad térmica y mecánica: TiO_2 (mezcla de fases anatasa y rutilo), TiO_2 (anatasa) y $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Estos catalizadores se caracterizarán por diversas técnicas y posteriormente se medirá la actividad catalítica en la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor de lecho fijo. En este Capítulo se establecerán los soportes con mejores propiedades en términos de actividad catalítica, selectividad y estabilidad.

2. Mecanismos de desactivación de Ru/ TiO_2 y regeneración térmica de la actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch.

Teniendo en cuenta los problemas de desactivación de los catalizadores basados en Ru, en esta parte se analizarán los distintos procesos de

desactivación que puedan tener lugar con el objetivo de identificar cuál es el proceso que más contribuye a la disminución del rendimiento catalítico a medida que transcurre la reacción. Posteriormente, se llevarán a cabo distintos procesos térmicos de regeneración con aire o H_2 con el objetivo de recuperar la actividad inicial. Se prestará especial atención a los cambios morfológicos y estructurales, tanto del soporte como del Ru, en los distintos procesos regenerativos estudiados con el objetivo de correlacionar la actividad catalítica con dichos cambios.

3. Efecto del tamaño de partícula de Ru en la síntesis Fischer-Tropsch.

En esta parte se estudiará el tamaño de partícula óptimo de Ru para la síntesis FT en términos de actividad catalítica, selectividad y estabilidad. Para ello, entre los soportes anteriormente estudiados se escogerá uno que no interaccione fuertemente con el Ru. En este sentido se empleará γ - Al_2O_3 (elevada área superficial, estabilidad térmica y estabilidad mecánica) para llevar a cabo este estudio.

En primer lugar se hará un estudio con la técnica SSITKA (steady-state isotopic kinetic análisis) con el objetivo de determinar el tiempo de residencia y el recubrimiento superficial de los intermedios de reacción con el objetivo de clarificar el efecto de tamaño de partícula de Ru en la reacción de hidrogenación de CO a baja presión (185 kPa). Para ello, se preparará un catalizador de Ru/ γ - Al_2O_3 y se someterá a diversos tratamientos térmicos con H_2 a distintas temperaturas y tiempos de reducción para así obtener catalizadores con distintos tamaños de partícula

de Ru. Posteriormente se medirá su actividad catalítica a baja presión y con una relación de gas de entrada $H_2/CO=10$.

Posteriormente, se preparará otro catalizador de $Ru/\gamma-Al_2O_3$ y se realizarán diversos pretratamientos térmicos en distintas atmósferas (aire, H_2 , N_2 , NO/Ar) con el fin de conseguir catalizadores con tamaños de partícula en el rango de 4–70 nm. Se medirá la actividad catalítica de los distintos catalizadores en condiciones reales de Fischer-Tropsch (4.04 MPa y $H_2/CO=2$).

Ambas series de experimentos permitirá establecer el tamaño de partícula de Ru óptimo en términos de actividad, estabilidad y selectividad a la fracción diésel.

4. Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores Ru.

En esta parte se empleará el catalizador de Ru que haya mostrado una actividad catalítica estable desde el inicio de la reacción y se hará un estudio mecanístico modificando las presiones parciales de CO e H_2 . Se estudiará cómo varía la velocidad de reacción en función de las mismas y se establecerán las ecuaciones cinéticas de la síntesis FT sobre catalizadores basados en Ru.

5. Estudio DRIFT de la influencia de Cl en la síntesis Fischer-Tropsch.

Esta última parte de la Tesis Doctoral se centrará en el uso de la técnica DRIFT con el objetivo de clarificar la naturaleza de los centros más activos

en la síntesis Fischer-Tropsch. Se determinarán cuáles son los centros de adsorción de CO existentes en las partículas de Ru y cómo afecta la presencia de Cl a dichos centros. Posteriormente, se comprobará cuáles de estos centros son los más activos en esta reacción. Para ello se modificarán las propiedades electrónicas de las partículas de Ru mediante la adición controlada de Cl y se estudiará cómo afecta la presencia de Cl a los distintos centros activos.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

3. Técnicas experimentales

3.1.	Materiales y metodología en la preparación de catalizadores	92
3.2.	Técnicas de caracterización	93
3.2.1.	Fluorescencia de rayos X con reflexión total (TXRF)	94
3.2.2.	Difracción de rayos X (XRD)	95
3.2.3.	Adsorción-desorción de nitrógeno	97
3.2.4.	Análisis termogravimétrico (TGA)	100
3.2.5.	Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	101
3.2.6.	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (HAADF-STEM)	102
3.2.7.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	105
3.2.8.	Quimisorción de hidrógeno	107
3.2.9.	Espectroscopia infrarroja (IR)	111
3.3.	Test de actividad catalítica	114
3.3.1.	Reactor de lecho fijo	114
3.3.2.	Medidas de actividad catalítica	117
3.3.2.1.	Procedimiento de medida de actividad en el reactor de lecho fijo	117
3.3.2.2.	Análisis de datos	118
3.3.2.3.	Otras consideraciones experimentales	120

3

Técnicas experimentales

En este Capítulo se describen los materiales, métodos y equipos empleados en la preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los distintos catalizadores empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. El Capítulo está dividido en tres secciones: materiales y metodología de preparación de catalizadores, técnicas empleadas en la caracterización y descripción de los equipos utilizados en la evaluación de la actividad catalítica.

3.1. Materiales y metodología en la preparación de catalizadores.

Tabla 3.1. Catalizadores utilizados en el desarrollo de la Tesis Doctoral.

Capítulo	Catalizador*	Soporte	Precursor metálico	Contenido nominal Ru (% en peso)
4	RuTi0.8	TiO ₂ (Degussa P25, 80 % anatasa, 20 % rutilo)	RuCl ₃ ·nH ₂ O (Johnson Matthey, 40.49 %)	3.0
	RuTi0.8N	TiO ₂ (Degussa P25)	Ru(NO)(NO ₃) ₃ (Alfa Aesar, 31.30 %)	3.0
	RuSA	SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (Davison Chemical, 28 % Al ₂ O ₃)	RuCl ₃ ·nH ₂ O	3.0
	RuTi1	TiO ₂ (Hombifine, 100 % anatasa)	RuCl ₃ ·nH ₂ O	3.0
5	Ru/TiO ₂	TiO ₂ (Degussa P25)	RuCl ₃ ·nH ₂ O	3.0
6	Ru/Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ (Puralox)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	1.5
7	4-Ru	γ-Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₃	3.0
	7-Ru-N ₂			
	14-Ru-H ₂			
	38-Ru-NO			
8	71-Ru-air	γ-Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₃	3.0
	Ru/Al ₂ O ₃			
9	0-Cl	γ-Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃)	3.0
	1-Cl			
	5-Cl			
	10-Cl			

*A los catalizadores del Capítulo 9 se les añadió Cl como promotor en las proporciones Cl/Ru 0, 1, 5 y 10. Se utilizó NH₄Cl (Fluka, > 99.5 %) como fuente de Cl.

Los catalizadores utilizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se prepararon siguiendo el método de *impregnación a humedad incipiente* [116]. Este método consiste en la impregnación del soporte con una disolución del precursor de Ru, seguido de un proceso de secado. La cantidad de agua que se utiliza para disolver el precursor de Ru es igual al volumen de poro del soporte. Una vez impregnado el soporte con la disolución de Ru, se deja secar el sólido a temperatura ambiente durante 12 h.

La Tabla 3.1 resume los catalizadores preparados y los soportes y precursores metálicos empleados para dicha preparación.

3.2. Técnicas de caracterización.

Tabla 3.2. Técnicas de caracterización empleadas.

Técnica analítica	Información
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Composición
Difracción de rayos X (XRD)	Especies cristalinas
Adsorción-desorción de nitrógeno	Área superficial
Análisis termogravimétrico (TGA)	Variación de peso
Reducción a temperatura programada (TPR)	Reducibilidad
Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)	Distribución y morfología de fases
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Estado electrónico de los átomos superficiales
Quimisorción de hidrógeno	Dispersión metálica
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Presencia de grupos funcionales y efectos electrónicos

En este apartado se describen brevemente los fundamentos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización

empleadas en el desarrollo de esta Tesis. Los resultados obtenidos han permitido relacionar el comportamiento catalítico de los catalizadores con sus propiedades físico-químicas. En la Tabla 3.2 se resumen todas las técnicas empleadas, con las siglas por las que se denominarán en adelante (acrónimo del nombre en inglés) y el tipo de información que proporciona cada una.

3.2.1. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).

Aspectos teóricos. La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) es una técnica microanalítica que permite analizar cualitativa y cuantitativamente los elementos comprendidos entre Si ($Z = 14$) y U ($Z = 92$) en materiales como aleaciones, catalizadores o cerámicas, tanto a niveles mayoritarios (porcentaje en peso) como elementos traza (ppb) [117].

La técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de los rayos X generados por la excitación de los electrones con un número cuántico principal $n=1$ capa K, $n=2$ capa L, $n=3$ capa M, debido a la irradiación de la muestra a medir, en estado sólido o líquido, por medio de un haz procedente de una fuente de rayos X. Los electrones de las capas internas son arrancados o promocionan a niveles de energía superiores. Como consecuencia, los electrones de otras capas minimizan su energía, ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se reemite en forma de fotones en cualquier dirección del espacio. Estas emisiones son conocidas como

emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y, presentan unas energías características del átomo que las genera, así como una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. Los tiempos de desexcitación de estos electrones previamente excitados son muy cortos, del orden de 10^{-8} - 10^{-9} s, siendo un método analítico extraordinariamente rápido. El resultado de la excitación-desexcitación es un espectro de dispersión de energías, donde aparecen todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Caracterizando estas emisiones de fluorescencia de rayos X es posible determinar los átomos que las generan y averiguar la composición de la materia presente en el medio.

Procedimiento experimental. Los análisis fueron llevados a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (SIdI UAM) siguiendo el protocolo desarrollado por Fernández-Ruíz *et al.* [118].

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD).

Aspectos teóricos. La técnica de difracción de rayos X se basa en que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes tridimensionales, que pueden actuar como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos, con una longitud de onda del orden de la distancia entre átomos. En las mismas condiciones, cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación. También se puede emplear

para identificar cuantitativamente los compuestos constituyentes de una sustancia.

Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada, la ley de Bragg [119] establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y por tanto originen una difracción, es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Matemáticamente se traduce en la siguiente expresión:

$$n \lambda (n=0,1,2,...)=2L \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde n es el orden de reflexión (número entero), λ es la longitud de onda incidente, L es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

Una estructura periódica o red cristalina puede describirse por la orientación de sus planos. Estos planos pueden ser simbólicamente representados por los índices de Miller, definidos por los recíprocos de sus intersecciones con los ejes cristalográficos. Los índices de Miller se denominan h , k y l y definen un conjunto de planos paralelos denominados “planos hkl ”. La distancia entre los planos paralelos hkl se denomina d_{hkl} , y es función de los índices del plano y de las constantes de red (longitudes de ejes y ángulos entre ellos para la celda unidad). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella de identidad” del

sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad a través de d_{hkl} mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [120]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único de modo que en una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto puede emplearse para la identificación de sustancias en tales mezclas.

Procedimiento experimental. El equipo empleado en los análisis es un difractómetro de Rayos X *Policristal X'Pert Pro PANalytical*, con una rendija automática y un filtro de níquel. La fuente de rayos X es de Cu-K α ($\lambda_{Cu-K\alpha_1}=0.15406$ nm y $\lambda_{Cu-K\alpha_2}=0.154443$ nm, con una relación $K\alpha_1/K\alpha_2$ de 0.5. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 5 y 80 °, paso de 0.02 °, y tiempo de acumulación de 1 s. Posteriormente, los difractogramas fueron analizados empleando el programa *X'Pert HighScore Plus*. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.3. Adsorción-desorción de N₂.

Aspectos teóricos. El área superficial y la distribución de tamaño de poros de las muestras se determinaron por medio de la técnica de

adsorción-desorción de N_2 . La textura de un material está definida por diferentes variables entre las que destacan:

- a) el área superficial: superficie por unidad de masa del sólido.
- b) el volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido.
- c) el radio de la sección transversal de cada poro o cavidad. Dado que la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, esta magnitud se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la *distribución de tamaños de poro*, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio considerado. En función del tamaño, los poros se pueden clasificar en [121]:

- a) *Macroporos*, la anchura es superior a 50 nm.
- b) *Mesoporos*, la anchura está comprendida entre 2 nm y 50 nm.
- c) *Microporos*, la anchura no excede de 2 nm.

El procedimiento más utilizado para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) y consiste en la

representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio (expresada como presión relativa, P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K). La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra debe ser desgasificada, eliminando todas las especies fisisorbidas a la superficie de la misma.

El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da información acerca de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET, método de Brunauer, Emmett y Teller [122]. Este método consiste en calcular el volumen de la monocapa (V_m) de adsorbato (nitrógeno en este caso). Conocido este valor, la superficie específica (S_{BET}) se puede calcular según la ecuación 3.2:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad . \text{ (Ecuación 3.2)}$$

donde V_m es el volumen de la monocapa, M es el volumen molar, g es el peso de la muestra de adsorbente empleado, N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1}) y σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del nitrógeno líquido, el valor de σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC [121] (*International Union of Pure and*

Applied Chemistry). El volumen de la monocapa, V_m , se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde P es la presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 es la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, C es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P . Teniendo en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P/V_{ads}(P-P_0)$ frente a P/P_0 es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite calcular C y V_m respectivamente.

Procedimiento experimental. Las isotermas de adsorción presentadas en esta Memoria se realizaron en un equipo automático *Tri-Star* de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras se degasificaron a 413 K durante 16 h en un sistema de vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y la superficie externa.

3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

Aspectos teóricos. Esta técnica estudia la variación porcentual del peso de la muestra en función de la temperatura [123] y es de gran utilidad para determinar la estabilidad térmica de los materiales empleados. Para ello se

coloca la muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno.

Procedimiento experimental. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo *Mettler Toledo TGA/SDTA 851*. La cantidad de muestra empleada fue de 30–50 mg en polvo. Las muestras se calentaron desde 298 a 1173 K en atmósfera de aire, N₂ o H₂. Los cambios de peso se expresaron como variación porcentual de la masa inicial de la muestra.

3.2.5. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR).

Aspectos teóricos. Esta técnica permite determinar el número de especies reducibles presentes en un sólido y revela la temperatura a la cual ocurre la reducción [124]. Durante la preparación de los catalizadores, generalmente se obtienen las fases oxidadas de las especies activas. Para las reacciones catalíticas llevadas a cabo en este trabajo, es necesario que la fase activa esté en forma reducida, por lo que resulta de vital importancia estudiar las condiciones de reducción necesarias para obtener dicha fase.

Procedimiento experimental. El procedimiento experimental consiste en pesar la muestra, secarla en un gas inerte para eliminar agua adsorbida y ponerla en contacto con un flujo de gas de análisis a temperatura

ambiente. Mientras el flujo de gas se mantiene constante, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo y se registra el consumo de H_2 . En los análisis de H_2 -TPR se utilizaron dos equipos diferentes cuyo fundamento es el mismo pero cuyas características se detallan a continuación. Para hacer los análisis de los catalizadores del capítulo 4 se utilizó un equipo *Micromeritics TPD/TPR 2900*. Se pesaron entre 30 y 50 mg de muestra (diámetro de partícula 0.25-0.30 mm) y se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de "U". Previamente al análisis, la muestra se secó a 393 K en He durante 30 min. Posteriormente se enfrió hasta 298 K y se expuso al gas de reducción (50 mL min^{-1} de 10 vol.% H_2 en Ar) hasta 1173 K con una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} . El consumo de H_2 se registró con un detector de conductividad térmica (TCD). A la salida del reactor de cuarzo se colocó una trampa fría (vaso Dewar con una mezcla de isopropanol y nitrógeno líquido a $\sim 213\text{ K}$) para retener el agua y otros gases condensables formados durante el análisis. Los análisis de los catalizadores utilizados en el capítulo 6 y 7 de esta Memoria se llevaron a cabo en un equipo fabricado por PID Eng & Tech y el protocolo seguido fue similar al descrito anteriormente.

3.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).

Aspectos teóricos. La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales y de la que se obtiene información directa sobre la morfología, distribución de tamaños de grano, composición química, grado de

cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales [125]. Los electrones creados por una fuente se aceleran a elevadas velocidades y se enfocan con un sistema de lentes electromagnéticas haciéndolos incidir sobre la superficie de la muestra. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra da lugar a haces difractados, transmitidos y dispersados. El enfoque de los haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección bidimensional del material observado. La primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente, que puede elevarse para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

Un microscopio electrónico de transmisión puede ser configurado para operar en distintos modos, dependiendo de las condiciones en las que se proyecta el haz de electrones sobre la muestra. Así, si el haz se converge y se proyecta sobre la muestra, éste puede usarse a modo de sonda. La posición de la sonda se puede controlar mediante unas bobinas deflectoras para barrer la región de interés de la muestra y registrar distintas señales. Este modo se conoce como microscopía electrónica de transmisión de barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*).

Procedimiento experimental. Los materiales se estudiaron con un microscopio electrónico *JEOL* modelo *JEM-2100J*. Este equipo tiene una fuente de 200 kV, una resolución estructural de 0.17 nm y un tamaño

mínimo de sonda de 0.2 nm en modo STEM. El microscopio está dotado de un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (EDS) *INCA-X-Sight* de *Oxford Instruments* controlado por el paquete informático *INCAEnergyTEM* v. 4.11. Las muestras a analizar fueron dispersadas en etanol y sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos. Posteriormente, una gota de esta suspensión se colocó en una rejilla de cobre, que consta de una base polimérica en forma de malla irregular recubierta de carbón (Lacey carbon, mesh 200) y se monta en un brazo portamuestras.

Los tamaños medios de partícula (d) se calcularon como el valor medio de los tamaños de partícula de, al menos, 250 partículas y utilizando la aproximación de Borodziński *et al.* [126] para un grupo de partículas de semejante forma pero distinto tamaño:

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i .

La desviación estándar acompaña a cada valor de tamaño medio de partícula, ya que es una medida del grado de dispersión de los tamaños de partícula con respecto al valor medio. Las distribuciones de tamaño de partícula representan la frecuencia en porcentaje con el que un determinado rango de tamaños se repite.

3.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Aspectos teóricos. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de espectroscopia electrónica de análisis químico que se emplea para determinar la composición superficial de la muestra, el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico en la muestra. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico y que consiste en la emisión de los electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra cuando se le irradia con fotones de rayos X. Un detector hemiesférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura (*binding energy*, BE), que es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos [127]. La radiación excitante puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. Solamente los electrones que poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm llegan al detector, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las últimas capas atómicas de la muestra.

Como consecuencia de la emisión de fotoelectrones, la muestra se va cargando positivamente durante la medida. En muestras conductoras el efecto se minimiza a través de la conexión a tierra del portamuestras, pero en muestras aislantes el efecto se maximiza, al no poder recuperar la neutralidad a través de la conexión a tierra. El resultado es que los

electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra, los picos del espectro se desplazan hacia una energía de enlace mayor y su energía cinética se reduce en un valor C denominado efecto de carga. Usualmente para subsanar este problema, se requiere la utilización del algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura, y es usual emplear el pico C1s ($BE=284.6$ eV) con este fin. En el caso de los catalizadores utilizados en la presente Memoria, la región del C1s coincide con la región Ru3d que es la que se ha utilizado para resolver los espectros por lo que en lugar de utilizar la región C1s como referencia, se ha empleado la región correspondiente a uno de los elementos del soporte utilizado. En cada capítulo se especificará cuál ha sido la referencia utilizada.

La energía de ligadura del electrón emitido de un orbital concreto depende principalmente del número atómico y del estado de oxidación y del entorno químico del elemento, es decir, de un modo general, depende de la densidad electrónica del elemento en un compuesto determinado.

Procedimiento experimental. El equipo que se ha empleado es un espectrómetro *VG ESCALAB 200R* provisto de un analizador de electrones semiesférico, con cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K_{\alpha}=1253.6$ eV) / Al ($K_{\alpha}=1486.6$ eV), que opera a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara de análisis es inferior a $1.07 \cdot 10^{-5}$ Pa. Los catalizadores, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable con un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura), y son compactadas

con un disco de teflón o polietileno. Previo al análisis se llevó a cabo una etapa de degasificación y posteriormente se realizaron análisis de la muestra sin tratar y tras un tratamiento térmico en hidrógeno (en los distintos capítulos se especifican las condiciones de tratamiento). El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. La precisión de las líneas espectrales es de ± 0.2 eV.

Los picos observados en los espectros se deconvolucionaron en varias componentes, en función de las distintas contribuciones observadas, con una combinación lineal de curvas *lorentzianas* y *gaussianas* en proporciones variables mediante el programa informático de tratamiento de espectros *XPSPEAK 4.0*, escogiendo el mejor ajuste por minimización de residuos χ^2 . La determinación cuantitativa de la composición atómica superficial se obtuvo mediante la aplicación de los factores de sensibilidad atómica [128].

3.2.8. Quimisorción de H₂.

Aspectos teóricos. La quimisorción selectiva de una molécula sonda es una de las técnicas más usadas en la caracterización de metales soportados. En sistemas catalíticos formados por partículas metálicas depositadas sobre óxidos inorgánicos, es posible conocer de esta forma el área superficial de la fase metálica, así como estimar la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas.

El proceso de quimisorción se basa en la formación de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y la superficie metálica expuesta. La molécula sonda seleccionada debe quimisorberse bajo unas condiciones experimentales tales que permitan la formación de una monocapa de gas en la superficie metálica y evitar en la medida de lo posible la adsorción física y química en el soporte. Es por ello por lo que la selección de la molécula adecuada y las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de quimisorción es un paso de gran importancia.

El gas más utilizado en las medidas de quimisorción es el H₂. Cuando se realiza la adsorción sobre un catalizador metálico soportado, se observa que el H₂ puede adsorberse de modo reversible e irreversible [129], es decir:

$$H_T = H_{irrev} + H_{rev} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

donde H_T es el hidrógeno total adsorbido, H_{irrev} es el hidrógeno adsorbido irreversiblemente y H_{rev} es el hidrógeno adsorbido reversiblemente. El hidrógeno irreversible es aquél que está formando un enlace químico con el metal, aunque también puede existir cierta contribución de hidrógeno *spillover*. El hidrógeno reversible es aquél que se encuentra débilmente adsorbido o fisisorbido, bajo la superficie [130], en forma de hidruro, disuelto o residual [131].

En caso de catalizadores de rutenio soportado y en las condiciones empleadas en la adsorción de hidrógeno, el hidrógeno reversible es aquél

que está fisisorbido sobre la superficie metálica y/o soporte. El hidrógeno se quimisorbe principalmente en la función metálica de la superficie.

La cantidad de hidrógeno adsorbido en la monocapa puede determinarse siguiendo una metodología estática o dinámica. En esta Tesis Doctoral se ha utilizado la técnica estática (también denominada volumétrica) y consiste en medir dos isothermas de adsorción de hidrógeno. En una primera medida se determina tanto el hidrógeno reversible como el irreversible, mientras que en la segunda, tras desgasificar, se mide solamente la fracción irreversible. A partir de la diferencia de las dos isothermas se puede calcular el volumen de gas adsorbido irreversiblemente [132] (Figura 3.1).

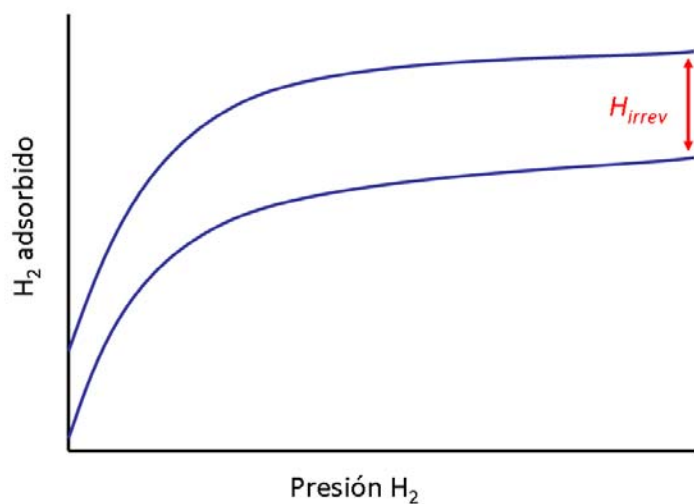


Figura 3.1. Determinación de la cantidad de hidrógeno quimisorbida.

Una vez conocido el hidrógeno irreversible y teniendo en cuenta que la estequiometría de quimisorción para el hidrógeno es 2 puesto que dicha molécula se adsorbe disociativamente sobre el rutenio [133], se puede calcular la dispersión metálica (D) que se define como el cociente entre el número de átomos metálicos expuestos por unidad de peso de catalizador (M_E) y el número total de átomos metálicos por unidad de peso del catalizador (M_T).

$$D = \frac{M_E}{M_T} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Una vez conocido el valor de dispersión y asumiendo que las partículas son esféricas, es posible calcular el diámetro medio de las partículas metálicas (d_m):

$$d_m = \frac{6M}{\rho \sigma N_A D} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

donde M es el peso atómico de Ru ($101.07 \text{ g mol}^{-1}$), ρ es la densidad de Ru (12.3 g cm^{-3}), σ es la superficie de un átomo de Ru ($0.0817 \text{ nm}^2 \text{ átomo}^{-1}$) y N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}$) [134].

Procedimiento experimental. En un experimento típico, la muestra ($\sim 100 \text{ mg}$) se redujo previamente con H_2 (30 mL min^{-1}) durante 1 h teniendo en cuenta la temperatura de máxima velocidad de reducción según el perfil de H_2 -TPR. A continuación se desgasificó la línea con ultravacío durante 30 min a la misma temperatura. Seguidamente, se

enfrió la muestra hasta 373 K, que fue la temperatura seleccionada para la adsorción de hidrógeno [133] y se sometió la muestra a distintas presiones crecientes de hidrógeno para, tras alcanzar el equilibrio de adsorción, obtener la primera isoterma de adsorción, la cual contempla el hidrógeno adsorbido reversible e irreversiblemente. Posteriormente se desgasificó la muestra durante 30 min con ultravacío y se repitió la isoterma de adsorción, la cual comprende solamente el hidrógeno adsorbido reversiblemente.

3.2.9. Espectroscopia infrarroja (IR).

Aspectos teóricos. La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético que incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 2.5 y 25 μm o, en número de ondas, entre 4000 y 400 cm^{-1} . En esta región del espectro se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula. La representación de la intensidad de la radiación IR en función del número de ondas se denomina espectro IR y permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la bibliografía científica.

En la espectroscopia IR de *transmisión*, la muestra, en forma de polvo, se compacta formando un disco o pastilla autosoportada de espesor más o menos controlado. Esta pastilla se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida.

La transmisión IR obedece la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b_0 c \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad radiante que entra en la celda, I es la intensidad que sale de la celda, ε es el coeficiente de extinción, b_0 es el camino óptico y c es la concentración de las moléculas que absorben.

La modalidad de *reflectancia difusa* (DRIFT) se emplea en materiales de difícil compactación y/o materiales opacos que no permiten el paso directo de la radiación. La muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda que permite la dosificación y circulación de gases a través de la muestra. Dispone de un sistema de cierre hermético (duomo) con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La *radiación difusa reflejada* se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. Otra ventaja de esta disposición es que permite realizar estudios *in situ* mientras circula a través de la muestra una corriente gaseosa de interés catalítico. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas.

De forma general, un espectrómetro IR consta de una fuente de radiación IR, con un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. Inicialmente se empleaban monocromadores como elementos dispersivos, pero hoy en día los equipos comerciales hacen uso del

fenómeno de la interferencia. Se habla de espectrómetros por transformada de Fourier (FTIR).

Procedimiento experimental. Los experimentos de la modalidad de transmisión se llevaron a cabo en el Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo “G. B. Bonino” de la Universidad de Génova (Italia) y se utilizaron para estudiar los diferentes modos de adsorción de CO sobre los catalizadores de Ru y las especies presentes en la superficie del catalizador (Capítulos 4 y 5). Las muestras se prepararon en pastillas autosoportadas (20 mg) que se obtuvieron por compresión en una prensa hidráulica. Dicha pastilla se coloca en un portamuestras en el interior de una celda de cuarzo que permite efectuar tratamiento térmicos en atmósfera controlada y realizar espectros IR. La muestra se trató en primer lugar en alto vacío (0.01 Pa) a 673 K y posteriormente con H₂ (80 kPa) en dos ciclos de 30 min cada uno. La adsorción de CO se produjo a la temperatura del N₂ líquido y se tomaron espectros en el rango de 133-298 K mientras se desgasificaba (0.01 Pa). En otra serie de experimentos, el CO se adsorbió a temperatura ambiente y posteriormente se desgasificó a medida que se incrementó la temperatura. También se introdujo una mezcla de H₂/CO~6 (37.5 kPa) y se registraron espectros en el rango 298-573 K, tanto de la superficie del catalizador como de la fase gas. El espectrómetro utilizado fue un equipo *Nicolet Nexus*.

La modalidad DRIFT se realizó con un espectrómetro *Jasco FTIR-6300A* provisto de un detector MCT y se utilizó para estudiar los modos de adsorción de CO en los catalizadores del Capítulo 7 y 9.

3.3. Medidas de actividad catalítica.

3.3.1. Reactor de lecho fijo.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha empleado un equipo de medida de actividad catalítica basado en un reactor de lecho fijo. Este equipo dispone de un sistema de alimentación de gases y un sistema de análisis de productos mediante cromatografía de gases.

El reactor de lecho fijo es un tubo de acero inoxidable (300 mm de largo, 9 mm de diámetro interno, 11 mm de diámetro externo) cuyo esquema se representa en la Figura 3.2. El reactor se encuentra integrado en un equipo automatizado *Microactivity Reference (PID Eng&Tech)* que permite regular de modo automático la presión, la temperatura y el caudal de gases (controladores TOHO TIM 005). El caudal de gases empleados se regula mediante controladores de flujo másico Bronkhorst. El equipo dispone de tres controladores de flujo másico, uno para gas inerte (N_2), otro para H_2 y otro para gases reactantes (CO , $CO/H_2/N_2$ y $CO_2/H_2/N_2$). El reactor está calefactado mediante un horno y la temperatura se mide mediante un termopar tipo K introducido directamente en el lecho catalítico. La zona de mezcla de gases, el horno del reactor y la zona de alta presión postreacción se encuentran dentro de una caja calefactada a 443 K.

La presión se regula mediante una válvula situada a la salida del reactor. Desde la salida del reactor hasta la entrada del sistema de análisis, todas las líneas se encuentran calefactadas a 443 K para evitar condensaciones de productos. Además, en la salida del reactor existe una trampa a 393 K que atrapa los hidrocarburos más pesados. Todos los sistemas electrónicos de control están centralizados en un autómata que envía la señal eléctrica a un software (*Process@*) que permite un control remoto del equipo a través de un ordenador.

Los efluentes gaseosos del reactor se analizaron con un cromatógrafo de gases *Varian CP3800* conectado en serie al reactor. La inyección de muestra se realiza de forma automática mediante una válvula de seis vías. El cromatógrafo dispone de dos columnas en paralelo, la primera de ellas es una columna empaquetada *Hayesep Q* (2 m de largo, 0.32 cm de diámetro interno) conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) para analizar H_2 , N_2 , CO y CO_2 ; mientras que la segunda columna es una columna capilar *Rtx-1* (60 m de largo; 0.25 mm de diámetro interno; 0.25 μm de película) conectada a un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de hidrocarburos (C_1 - C_{13}) y diferentes compuestos oxigenados (1-alcoholes principalmente). El cromatógrafo dispone de un sistema criogénico alimentado con N_2 líquido que permite bajar la temperatura del horno de columnas hasta 203 K. La inyección de la muestra se realiza simultáneamente en ambas columnas. El programa de temperatura seguido para realizar los análisis cromatográficos fue el siguiente: 203 K

durante 10 min, rampa de calentamiento de 8 K min^{-1} hasta 503 K, y 20 min a esta última temperatura.

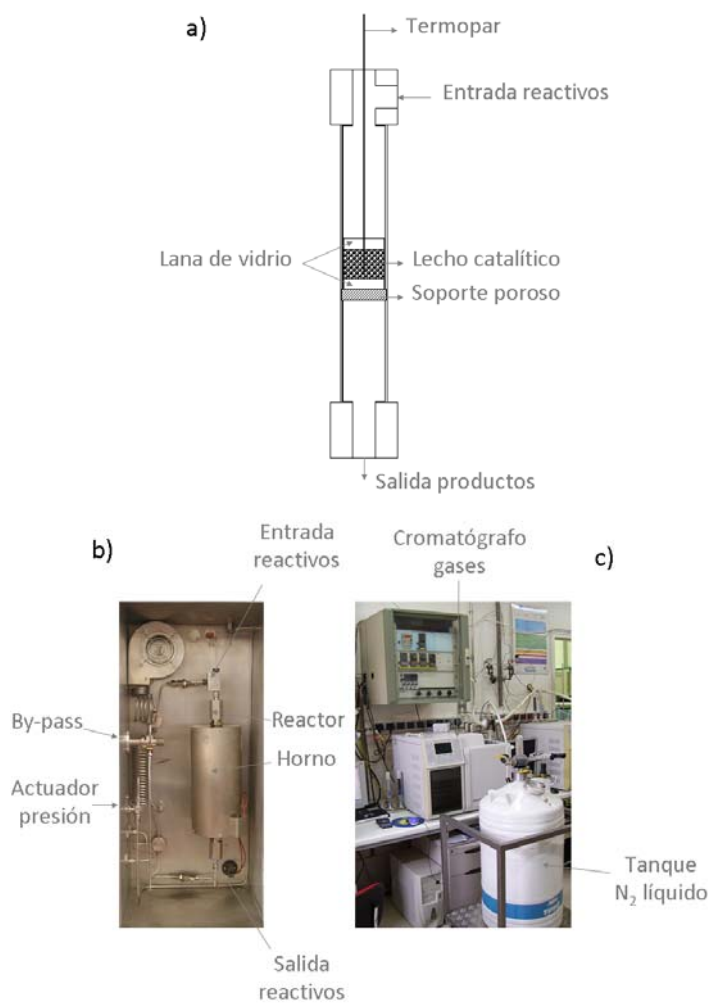


Figura 3.2. a) Esquema del reactor tubular de lecho fijo; b) interior de la caja caliente; c) sistema de análisis de productos.

3.3.2. Medidas de actividad catalítica.

3.3.2.1. Procedimiento de medida de actividad en el reactor de lecho fijo.

El lecho catalítico se preparó por dilución del catalizador (tamaño de partícula entre 0.25–0.30 mm) con un material inerte (tamaño de partícula entre 0.25–0.30 mm) con el objetivo de evitar la presencia de puntos calientes en su interior, así como para disminuir la dispersión axial al aumentar la longitud del lecho. En los experimentos llevados a cabo en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis se empleó 0.1 g de catalizador diluídos con 2.0 g de carburo de silicio (SiC, VWR-Prolabo). En los experimentos descritos en los Capítulos 7, 8 y 9 se empleó 0.2 g de catalizador diluídos con 2.0 g de cuarzo (Sand, 0.20–0.30 mm, Sigma-Aldrich).

Posteriormente, la mezcla de catalizador y diluyente se colocó en el reactor entre dos trozos de lana de vidrio. Los catalizadores se activaron en H_2 (descomposición del precursor y reducción del Ru). Posteriormente, la temperatura del lecho catalítico se aumentó hasta 523 K en N_2 (temperatura de reacción). Una vez alcanzada la temperatura, se hizo pasar el gas de síntesis ($H_2/CO/N_2$) y el sistema se presurizó hasta la presión de trabajo (4.04 MPa). Los gases reactantes empleados consistieron en una mezcla volumétrica 31CO/62H₂/7N₂ (Air Liquide).

3.3.2.2. Análisis de datos.

Los resultados obtenidos a partir de la integración de las áreas de los picos registrados en el cromatograma se introdujeron en una hoja de cálculo *Excel* que se diseñó con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos (conversión y selectividades) de una forma rápida y sencilla. Estos cálculos se realizaron según las siguientes expresiones:

1) Conversión de monóxido de carbono.

$$X_{CO_i} = \frac{\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0 - \left(\frac{CO}{N_2}\right)_i}{\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación. 3.9})$$

donde X_{CO_i} es la conversión (%) del CO medida en el análisis i , $\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0$ es la relación de áreas CO/N₂ en la alimentación y $\left(\frac{CO}{N_2}\right)_i$ es la relación de áreas CO/N₂ en el análisis i .

2) La selectividad hacia un producto i (S_i) se calculó en base a los átomos de carbono de dicho producto.

$$S_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1} n_i M_i} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

donde n_i es el número de átomos de carbono del producto i y M_i , el número de moles obtenidos de este mismo producto. En el caso de la

selectividad hacia los diferentes hidrocarburos, ésta se ha expresado en base a los átomos de carbono sin contar el CO₂ producido.

3) El cálculo del balance de carbono (% C) para un ensayo i se realizó según la fórmula:

$$\% C_i = \frac{\sum_{i=1} n_i M_i + n_{CO_i}}{n_{CO_a}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

donde n_i es el número de átomos de carbono del producto i , M_i es el número de moles obtenidos de este mismo producto y n_{CO_i} establece los moles de CO que no han reaccionado y viene dado por:

$$n_{CO_i} = \left(\frac{(A_{CO})_i}{fr_{CO}} \right) \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

donde $(A_{CO})_i$ es el área del pico cromatográfico del CO reactante en el detector TCD en un ensayo i , y fr_{CO} es el factor de respuesta del CO reactante en el detector TCD que establece la relación entre área y moles de CO que fueron alimentados y viene dado:

$$n_{CO_a} = \left(\frac{(A_{N_2})_i \cdot \left(\frac{CO}{N_2} \right)_0}{fr_{CO}} \right) \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

donde $(A_{N_2})_i$ es el área del pico cromatográfico de N₂ en el detector TCD en un ensayo i , $\left(\frac{CO}{N_2} \right)_0$ es la relación de áreas CO/N₂ en la alimentación y

fr_{CO} es el factor de respuesta del CO en el detector TCD que establece la relación entre área y moles de CO.

3.3.2.3. Otras consideraciones experimentales.

Como ya se ha comentado en el apartado 3.3.2.1. de este Capítulo, el lecho catalítico en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fijo está compuesto por el catalizador y un material diluyente (inerte). En un reactor de lecho fijo, los flujos locales alrededor de los granos de catalizador y junto a las paredes del reactor pueden causar una desviación del flujo pistón ideal. Un criterio aceptado [135] para despreciar el efecto de la dispersión axial viene dado por la expresión:

$$\frac{L_{LC}}{d_g} > 50 \quad \text{(Ecuación 3.15)}$$

donde L_{LC} es la longitud del lecho catalítico (28.0 mm en las condiciones empleadas) y d_g es el diámetro de grano (0.25–0.30 mm). En las condiciones experimentales empleadas, el resultado de este cociente varía entre 93 y 112 aproximadamente, por lo que se cumple el criterio anterior.

Por otro lado, las paredes del reactor pueden ser también la causa de una desviación del flujo de pistón. El diámetro mínimo del reactor viene dado por [135]:

$$\frac{d_r}{d_g} > 10 \quad \text{(Ecuación 3.16)}$$

donde d_r es el diámetro del reactor y d_g es el diámetro de grano. En este caso d_r/d_g varía entre 30 y 36, teniendo en cuenta que el diámetro interno del reactor es 9 mm y el tamaño de grano varía entre 0.25 y 0.30 mm, por lo que también puede descartarse cualquier efecto del reactor.

La reacción de hidrogenación de CO es altamente exotérmica. La posibilidad de la presencia de gradientes de temperatura en el lecho catalítico se minimiza por el uso de materiales inertes como α -alúmina, cuarzo, vidrio y carburo de silicio (SiC).

Resultados

Capítulo 4

Efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores basados en rutenio

Capítulo 4

Efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru

4.1.	Introducción	129
4.2.	Materiales y preparación de los catalizadores	132
4.3.	Resultados	133
4.3.1.	Caracterización estructural de los precursores catalíticos	133
4.3.2.	Estudios FTS mediante experimentos <i>quasi in situ</i> de FTIR	148
4.3.3.	Medidas de actividad catalítica	151
4.4.	Discusión de los resultados	154
4.5.	Conclusiones	162

4

Efecto del soporte en la síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru

4.1. Introducción.

Como ya se indicó en el Capítulo 1 de la presente Memoria, uno de los parámetros que afecta significativamente al rendimiento de los catalizadores activos en la reacción de hidrogenación de CO es la naturaleza del soporte en el que se depositan las partículas metálicas, ya que éste puede modificar las propiedades electrónicas de los componentes activos, influyendo en su comportamiento catalítico.

Se han publicado resultados contradictorios en cuanto al efecto que tiene el soporte en los catalizadores basados en Ru para la FTS. En el año 1978, King *et al.* [92] establecieron que el soporte juega un papel muy importante en el rendimiento de los catalizadores de Ru en FTS. Dos años más tarde, Vannice *et al.* [96] observaron que al utilizar sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3) como soporte para catalizadores de Ru, la velocidad de conversión de CO prácticamente no variaba. Sin embargo, cuando se utilizaba dióxido de titanio (TiO_2) como soporte observaron que la velocidad de conversión de CO aumentaba un orden de magnitud respecto a los catalizadores preparados con SiO_2 o Al_2O_3 . Años más tarde, Tauster [94] sugirió que este incremento de actividad se debe a la formación de “nuevos centros activos” en la interfase metal- TiO_2 .

En la década de los años 90, Krishna y Bell [85] investigaron los catalizadores de Ru soportado en TiO_2 y concluyeron que el rendimiento de estos catalizadores depende de la fase de TiO_2 (anatasa o rutilo) presente en el soporte. En este sentido demostraron que las partículas de Ru depositadas sobre la fase anatasa son más activas que las depositadas sobre la fase rutilo. Sin embargo, esta relación no fue concluyente ya que atribuyeron la diferencia de actividad a la presencia de impurezas de cloro (procedentes del precursor de Ru) y a distintos niveles de dispersión. Por contra, Iglesia *et al.* [90] establecieron que el soporte tiene un efecto insignificante en el rendimiento de los catalizadores de Ru soportado en FTS, ya sea SiO_2 , Al_2O_3 o TiO_2 .

En términos generales, se contemplan tres posibilidades de interacción química entre el metal y el soporte: *a)* una interacción electrónica, *b)* la formación de centros activos en la interfase metal–soporte y *c)* el descenso del área superficial de Ru debido a la migración de cristales de óxidos reducibles del soporte a la superficie de las partículas metálicas [136]. Ishihara *et al.* [136] estudiaron las propiedades catalíticas de catalizadores de Ru utilizando 16 soportes diferentes y concluyeron que la diferencia de actividad se debía a las distintas propiedades donadoras-aceptadoras de electrones del soporte, es decir, sus propiedades de base o ácido Lewis respectivamente. Óxidos dadores de electrones tales como MgO o CaO impiden la hidrogenación de CO, mientras que óxidos aceptores de electrones como SiO₂, Nb₂O₅ o MoO₃ favorecen la actividad de los catalizadores. Por otra parte, también se ha indicado que la mayor actividad de los catalizadores basados en TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch puede ser resultado de un menor calor de adsorción de CO [91].

También se ha indicado que la interacción entre Ru y el soporte afecta a la distribución de los productos obtenidos en la hidrogenación de CO. Un estudio reciente sobre la producción de alcoholes a partir de gas de síntesis con catalizadores basados en Ru [93], ha establecido que los catalizadores más activos son aquellos preparados con soportes no reducibles tales como Al₂O₃ pero sin embargo, la selectividad hacia alcoholes es mayor cuanto mayor es la reducibilidad del soporte.

Teniendo en cuenta las contradicciones que existen en bibliografía acerca del efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch y sobre la

elevada actividad de los catalizadores preparados con TiO_2 , el objetivo principal de este Capítulo es clarificar si existe algún tipo de interacción entre el soporte y el metal que afecte a la morfología y/o al comportamiento catalítico de Ru en FTS. Se ha puesto especial cuidado en la caracterización detallada de los catalizadores preparados con TiO_2 con el fin de elucidar los motivos por los que estos catalizadores presentan una elevada actividad comparada con catalizadores de Ru soportado en otros materiales inorgánicos.

4.2. Materiales y preparación de los catalizadores.

La serie de catalizadores de Ru soportado estudiados en este Capítulo se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente. El contenido en Ru fue del 3 % en peso y se emplearon tres tipos diferentes de soportes: dos variedades de TiO_2 ; Degussa P25 constituida en un 20 % por la fase rutilo y en un 80 % por la fase anatasa y Hombifine, compuesta únicamente por la fase anatasa; y $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Davison Chemical, 28 % Al_2O_3). El precursor de Ru utilizado fue $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (40.49 %, Johnson Matthey). También se preparó un catalizador soportado en TiO_2 Degussa P25 utilizando un precursor de Ru en principio libre de Cl, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (31.30 %, Alfa Aesar), con el objetivo de observar el efecto del precursor metálico en la morfología de la fase activa de Ru.

Tal y como se detalló en la sección 3.1 del Capítulo 3 de esta Memoria, se preparó una disolución acuosa del precursor de Ru utilizando la cantidad de agua necesaria para alcanzar el estado de humedad incipiente.

Posteriormente dicha disolución se añadió gota a gota al soporte. El sólido se secó a temperatura ambiente durante toda una noche y posteriormente se calcinó en aire a 723 K (10 K min^{-1}) durante 3 h. Esta temperatura de calcinación, como se verá posteriormente, se eligió teniendo en cuenta los perfiles de pérdida de masa de los análisis termogravimétricos (TGA). Después del proceso de calcinación, los precursores catalíticos obtenidos se denominaron **RuX**, donde **X** es **Ti0.8** (TiO_2 80 % anatasa), **Ti1** (TiO_2 100 % anatasa) o **SA** ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). El precursor catalítico preparado a partir de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ se denominó **RuTi0.8N**.

4.3. Resultados.

4.3.1. Caracterización estructural de los precursores catalíticos.

Como ya se ha indicado anteriormente, con el fin de determinar la temperatura óptima de calcinación se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras sin calcinar. La Figura 4.1 muestra los perfiles de evolución de masa en función de la temperatura en atmósfera de aire de los distintos precursores catalíticos. Para tener una mejor interpretación de la temperatura a la que se producen las distintas pérdidas de masa, en la Figura 4.2 se ha representado la derivada del perfil del análisis termogravimétrico (DTG) de cada una de las muestras.

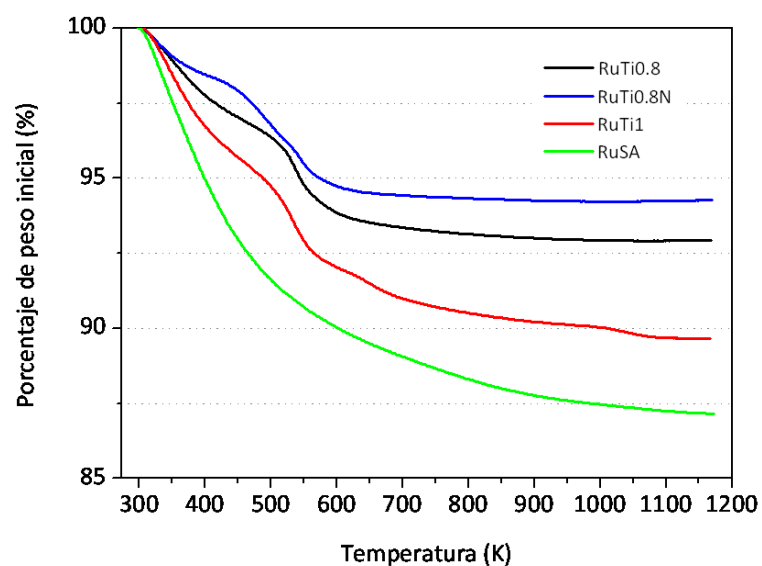


Figura 4.1. Análisis termogravimétrico de los diferentes precursores catalíticos en atmósfera de aire.

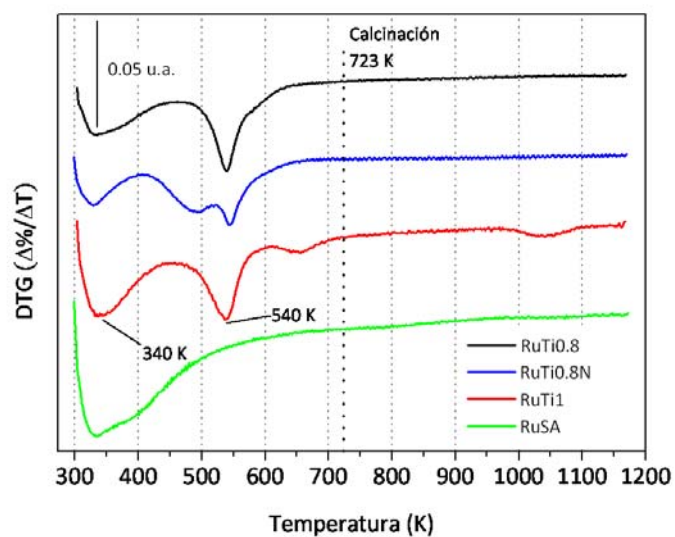


Figura 4.2. Análisis termogravimétrico diferencial de los diferentes precursores catalíticos en atmósfera de aire.

En todos los casos se producen dos pérdidas de peso importantes; la primera entre 300–400 K, debido al agua fisisorbida en la superficie del catalizador, y entre 400–600 K, debida a la descomposición del precursor de Ru y la consecuente eliminación de los iones cloruro y nitrato [93]. Teniendo en cuenta estos perfiles, todas las muestras se calcinaron en aire a 723 K durante 3 h, con una rampa de calentamiento de 10 K min⁻¹.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis de reducción a temperatura programa (H₂-TPR) de cada una de las muestras calcinadas así como de los correspondientes soportes calcinados en las mismas condiciones. En la Figura 4.3 se muestran los perfiles de consumo de H₂ de los soportes empleados y de los precursores catalíticos calcinados. Los perfiles de reducción de los soportes no muestran ningún consumo de H₂ en el rango de temperaturas en el que se llevó a cabo el experimento. Sin embargo, en las muestras calcinadas que contienen Ru se observa un consumo de H₂ en el intervalo de temperaturas de 400–500 K como consecuencia de la reducción de óxidos de Ru [137]. Cada muestra presenta un perfil de consumo de H₂ característico, en el que la temperatura de la máxima velocidad de reducción varía, en función de la muestra, entre 420 y 450 K. El hecho de que el pico de consumo de H₂ no sea simétrico podría indicar la presencia de distintas especies de rutenio y/o diferentes tamaños de cristal [137]. Teniendo en cuenta la temperatura de la máxima velocidad de reducción de cada una de las muestras, se fijó una temperatura de 443 K para el tratamiento *in situ* en atmósfera de H₂ de los diferentes precursores previo a la medida de actividad catalítica.

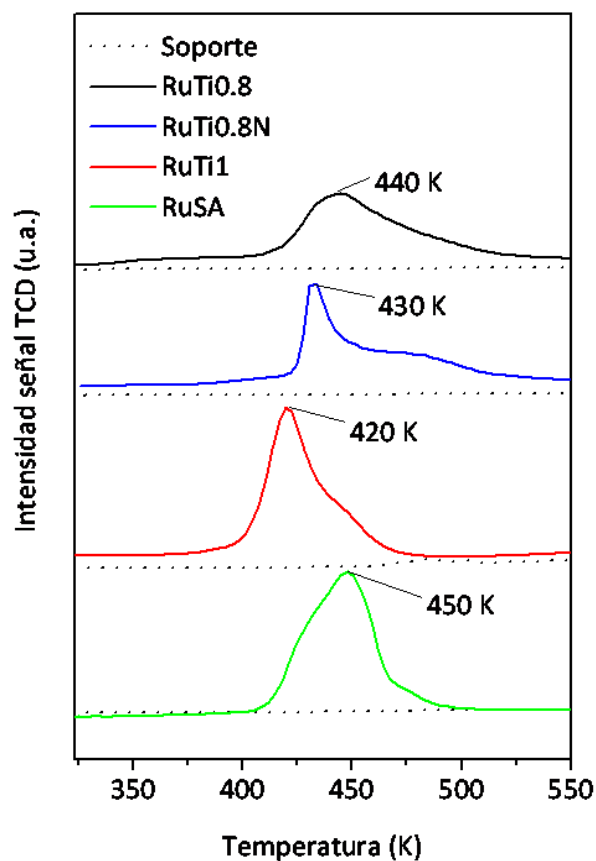


Figura 4.3. Perfil de reducción a temperatura programada de los precursores catalíticos calcinados a 723 K.

También se llevaron a cabo medidas de las propiedades texturales (superficial específica BET) y de la dispersión del Ru (quimisorción de H_2) de las diferentes muestras calcinadas y de los diferentes precursores catalíticos después del tratamiento reductor, respectivamente. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Área superficial específica (BET) de las diferentes muestras calcinadas y valores de dispersión y tamaño de partícula de las diferentes muestras después del tratamiento reductor.

Muestra	Superficie específica ($m^2 g^{-1}$)		Quimisorción de H_2	
	Soporte	Catalizador	Dispersión (%)[*]	Tamaño de partícula (nm)[*]
RuTi0.8	45	44	11	9
RuTi0.8N	45	44	14	7
RuTi1	120	101	No detectable	-
RuSA	340	317	1	> 50

Como se puede observar, en el caso de los precursores catalíticos preparados con Ti0.8 el área superficial específica no varía al incorporar el Ru en el soporte. Sin embargo, en el caso de los precursores catalíticos preparados con Ti1 y SA, el área superficial específica disminuye ligeramente tras la incorporación del Ru. Los resultados obtenidos en los experimentos de quimisorción de H_2 revelan que el Ru tiene un tamaño de partícula medio de 7–9 nm en las muestras preparadas con Ti0.8, mientras que en los otros dos casos el Ru se encuentra completamente aglomerado presentando una muy baja dispersión.

Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas (ver Figura 4.4) revelan que el Ru se encuentra formando cristales de RuO_2 [137] tal y como se deduce a partir de las reflexiones que aparecen a 28.1° (110) y a 35.1° (101) (JCPDS 00-043-1027).

En las muestras soportadas en Ti0.8 se observan reflexiones debidas a las dos fases de TiO_2 : anatasa (JCPDS 00-021-1272) y rutilo (JCPDS 01-078-

1510) y muy débiles de la fase RuO_2 . La ausencia de reflexiones debidas a RuO_2 puede indicar que el metal se halla bien disperso en el soporte (tamaño de cristal pequeño) [83, 133]. En las muestras RuTi1 y RuSA sí aparecen reflexiones debidas a la especie RuO_2 que confirman la aglomeración de Ru en estas muestras [93].

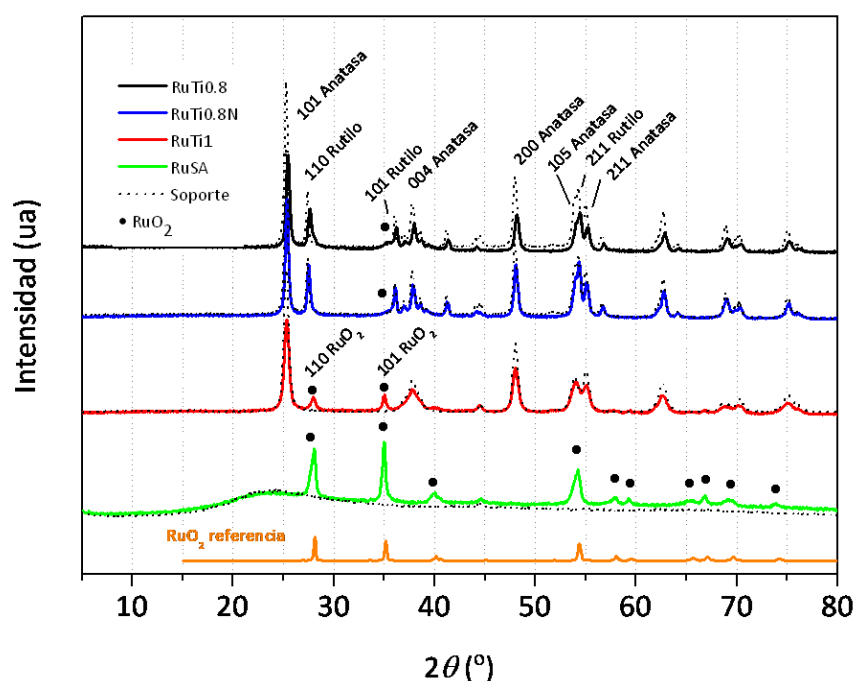


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.

Los diferentes precursores catalíticos también se han analizado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) después del tratamiento térmico a 443 K en H_2 . En la Tabla 4.2 se muestran las energías de ligadura (BE) y la abundancia relativa de las diferentes especies superficiales.

Tabla 4.2. Resumen de los datos XPS de las muestras reducidas con H₂ a 443 K.

Muestra	Región	Energía de enlace(eV)	Especie (E)	E/soporte^a
RuTi0.8	Ru 3d _{5/2}	279.3	Ru ⁰ (85)	0.07
		281.2	Ru ⁿ⁺ (15)	0.01
	Ti 2p _{3/2}	458.6	TiO ₂	
	Cl 2p _{3/2}	198.0		0.03
RuTi0.8N	Ru 3d _{5/2}	280.1	Ru ⁰ (63)	0.04
		281.9	Ru ⁿ⁺ (37)	0.02
	Ti 2p _{3/2}	458.6	TiO ₂	
	Cl 2p _{3/2}	198.3		0.01
RuTi1	Ru 3d _{5/2}	280.4	Ru ⁰ (70)	0.05
		282.0	Ru ⁿ⁺ (30)	0.02
	Ti 2p _{3/2}	458.6	TiO ₂	
	Cl 2p _{3/2}	199.7		0.01
	S 2p _{3/2}	168.5		0.01
RuSA	Ru 3d _{5/2}	279.8	Ru ⁰ (88)	1.09
		282.1	Ru ⁿ⁺ (12)	0.15
	Si 2p _{3/2}	103.4	SiO ₂	
	Al 2p _{3/2}	74.9	Al ₂ O ₃	
	Cl 2p _{3/2}	-		

^aÁtomos superficiales de Ru o Cl o S (E) / átomos superficiales de Ti o Si+Al (según el soporte).

Los valores entre paréntesis indican la concentración relativa de las especies.

La región del espectro entre 279 y 284 eV se corresponde al nivel interno del Ru 3d y muestra picos Ru 3d_{5/2} a 279.3–280.4 eV y a 281.2–282.1 eV, que se atribuyen a la fase de Ru metálico y a especies oxidadas de Ru respectivamente [138-142]. En la Tabla 4.2 también se muestra la relación atómica superficial Ru/soporte donde se observa que las tres muestras preparadas con TiO₂ presentan valores similares en la relación Ru/Ti (0.07–0.08), mientras que en la muestra preparada sobre SiO₂-Al₂O₃, este valor es significativamente mayor (1.24).

Por otra parte, los análisis XPS revelan la presencia de especies de cloro en todas las muestras preparadas con TiO₂, incluso en la muestra preparada con el precursor Ru(NO)(NO₃)₃, que a pesar de ser un precursor libre de cloro, se ha demostrado que puede tener trazas de este elemento ya que dicho precursor se prepara a partir de RuCl₃ [134].

También se han detectado especies de azufre en la muestra RuTi1, las cuales pueden causar un envenenamiento del catalizador ya que, se ha reportado que el S impide la adsorción de los reactivos y/o puede formar especies Ru-S catalíticamente inactivas [143]. En esta línea y aunque posteriormente se discutirán los resultados obtenidos mediante la caracterización de los distintos catalizadores con espectroscopia infrarroja, en este punto es preciso mostrar los espectros IR del soporte Ti1 así como de la muestra RuTi1 para esclarecer este resultado. En la Figura 4.5 se muestran los espectros IR de las muestras Ti1 y RuTi1 después de la reducción a 673 K. En dicha figura se observa una banda a 1365 cm⁻¹ en el espectro del soporte Ti1, que es característica de especies sulfato

superficiales y que son un contaminante en la preparación de este soporte [144]. Cuando se añade Ru al soporte se desarrolla una nueva banda a 1268 cm^{-1} y que se atribuye a especies de rutenio sulfatadas, de lo que se concluye que el S está presente en la muestra y puede inhibir la adsorción de los reactivos.

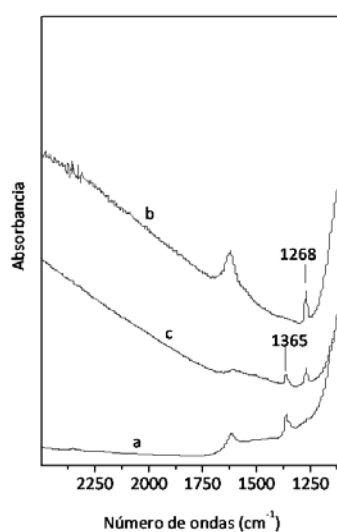
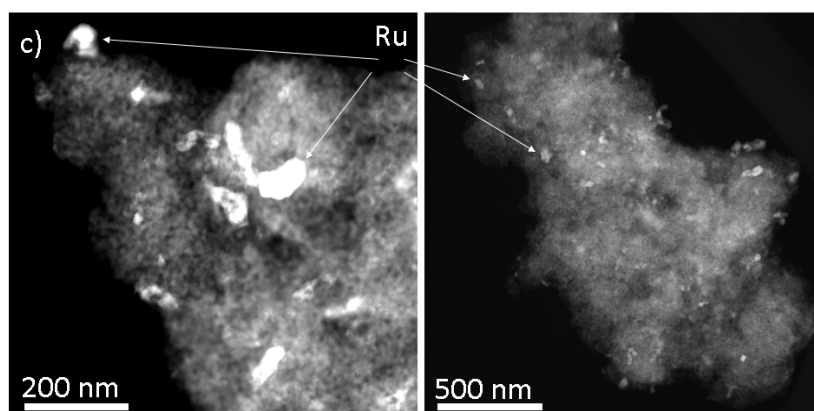
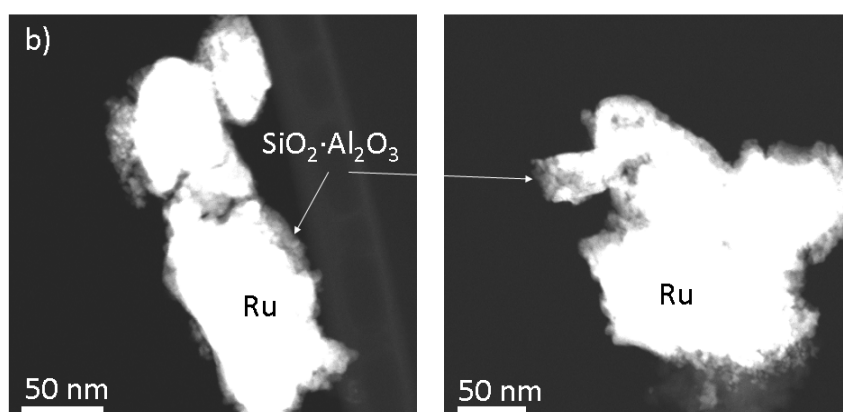
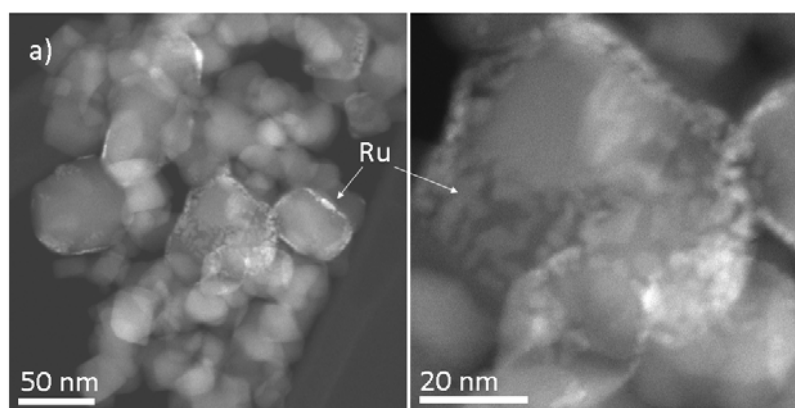


Figura 4.5. Espectro FTIR del soporte Ti1 (a), de la muestra RuTi1 (b) y de la muestra RuTi1 reducida a 673 K (c).

Los diferentes precursores catalíticos reducidos a 443 K se han caracterizado mediante microscopía de transmisión electrónica. La Figura 4.6 muestra imágenes de HAADF-STEM de cada una de las muestras reducidas a 443 K.



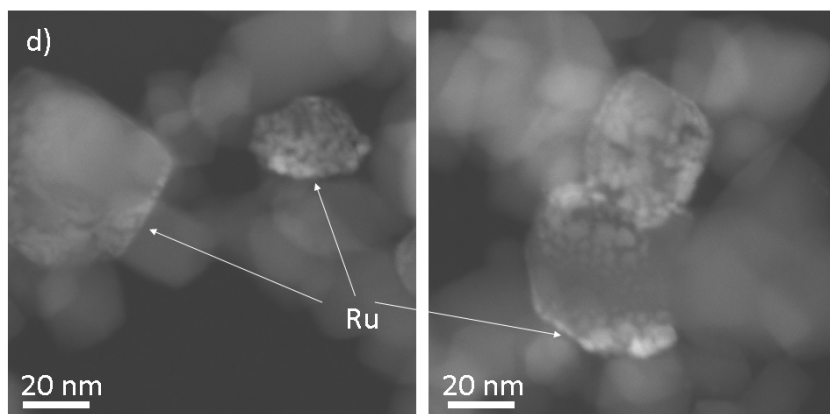


Figura 4.6. Imágenes HAADF-STEM de las muestras RuTi08N (a), RuSA (b), RuTi1 (c) y RuTi0.8 (d) tratadas con H₂ a 443 K.

Se ve claramente que el Ru se deposita formando grandes agregados en los soportes Ti1 (Figura 4.6c) y particularmente en SA (Figura 4.6b), donde se observan islas de Ru con un tamaño superior a 100 nm. Las imágenes HAADF-STEM de las muestras depositadas en el soporte Ti0.8 (RuTi0.8 en Figura 4.6a y RuTi0.8N en Figura 4.6d) muestran que el soporte está formado por partículas de TiO₂ en el rango de los 10 a los 60 nm. En dichas partículas de TiO₂ se identifican partículas de Ru en el borde (señalado con flechas). Estas partículas de Ru se pueden describir como partículas de crecimiento epitaxial de 1–2 nm de grosor y que forman islas sobre la superficie de la TiO₂. Estas islas cubren áreas desde 1x1 nm hasta 20x20 nm. No se observan diferencias morfológicas significativas en las partículas de Ru entre estas dos muestras a pesar de estar preparadas con dos precursores distintos de Ru.

La Figura 4.7 muestra imágenes TEM de la muestra RuTi0.8N.

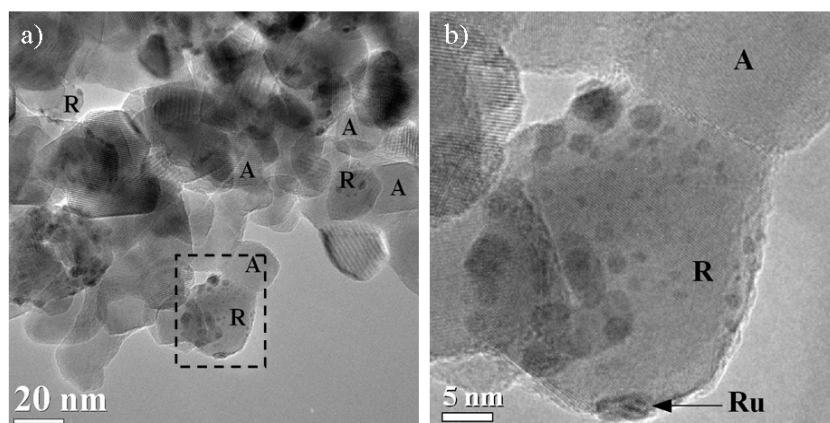


Figura 4.7. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra $\text{RuTi}_{0.8}\text{N}$ tratada a 773 K con H_2 . R: rutilo; A: anatasa.

Cabe destacar que en el soporte TiO_2 se observa una distribución heterogénea de partículas de Ru. En realidad, el Ru se deposita exclusivamente en la fase rutilo de la TiO_2 P25 tal y como se muestra en la Figura 4.7. La Figura 4.7b es una ampliación del área encerrada en el cuadrado mostrado en la Figura 4.7a y se corresponde a partículas de TiO_2 en las que están identificadas las fases de rutilo y anatasa (R y A, respectivamente). Se observa cómo las partículas de Ru están presentes únicamente en la fase rutilo de la TiO_2 . La asignación de las regiones de TiO_2 a rutilo y anatasa se ha corroborado con patrones de difracción digitales (DDP) tras aplicar la Transformada de Fourier (FFT) a imágenes de dichas partículas.

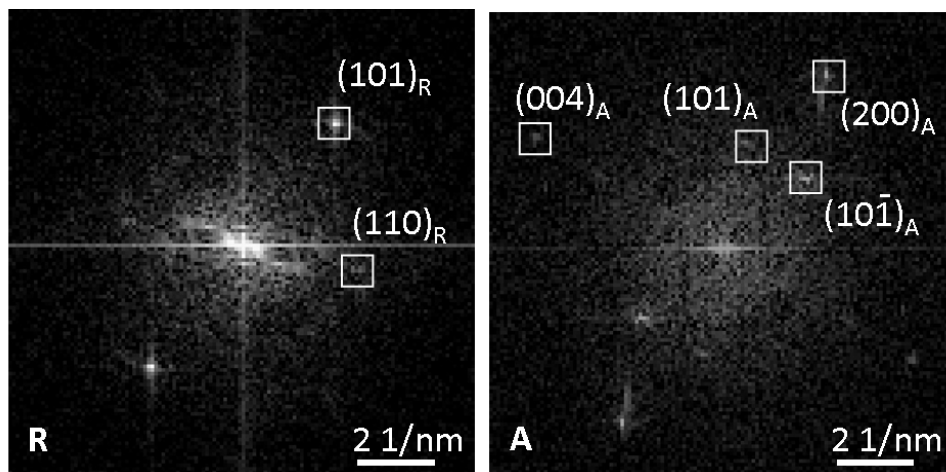
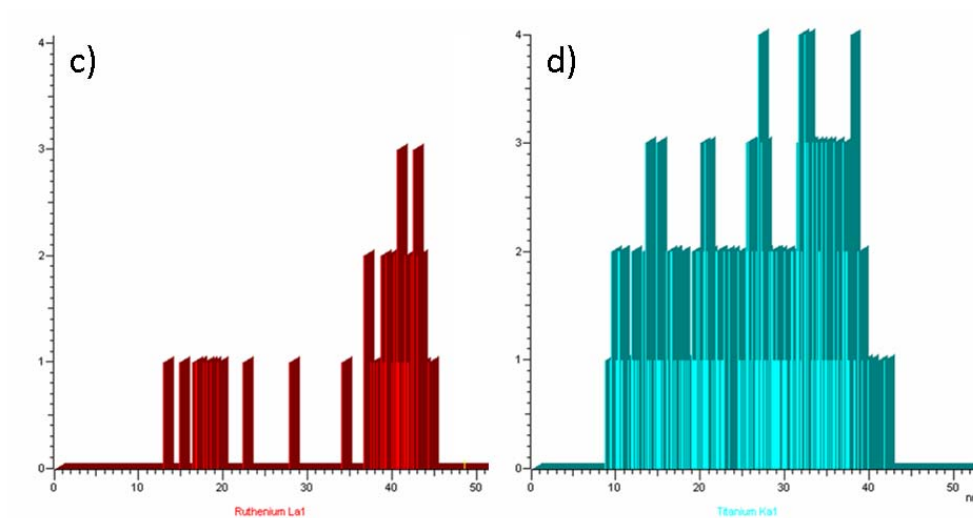
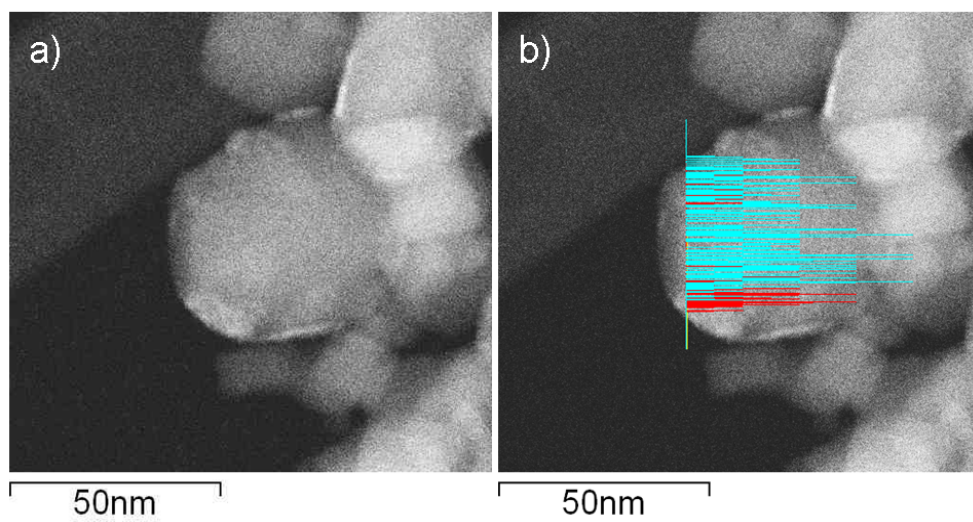


Figura 4.8. Patrones de difracción digitales (DDP) de las partículas de rutilo (R) y de anatasa (A) de la Figura 4.7b.

En la literatura se ha descrito la presencia de vacantes aniónicas de oxígeno (O_2^-) en la fase rutilo que previenen la aglomeración de partículas metálicas [100]. La aparición de estos iones O_2^- se debe a la formación de las especies Ti^{3+} en la superficie de las partículas de rutilo durante la transformación de anatasa a rutilo, estando la superficie de dichas partículas de rutilo enriquecidas de en estas especies Ti^{3+} y O_2^- [100, 145, 146]. Es muy probable que estas vacantes de oxígeno actúen como centros de anclaje para las especies catiónicas de Ru ($RuCl_x^{\delta+}$ y $Ru(NO)^{3+}$) que se forman durante la impregnación de las sales de Ru [147-149]. En la fase anatasa (Ti1) las especies de Ru no se encuentran dispersas al no existir estas especies Ti^{3+} y O_2^- que sirven de anclaje, por el contrario, en la fase rutilo debido a la interacción con los iones O_2^- se forman especies

altamente dispersas en la superficie formando así partículas de Ru pequeñas.

Por otro lado, también se ha estudiado la posibilidad de procesos de migración de cristales de TiO_x sobre las partículas de Ru. En la bibliografía se ha descrito extensamente que la TiO_2 interacciona fuertemente con los metales de los grupos 8–10 [94] de modo que al reducir la muestra a alta temperatura, se forman microcristales TiO_x que migran y recubren parcialmente el metal. Para obtener este tipo de información se utilizó la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) [150]. La Figura 4.9 muestra el perfil EDS tomado en una partícula de TiO_2 con partículas de Ru en su superficie. El perfil muestra claramente cómo las partículas de Ru se depositan en la periferia de las partículas de TiO_2 y no se tiene ninguna evidencia de la presencia de capas de TiO_2 recubriendo a las partículas de Ru. La ausencia de TiO_2 en las capas externas de Ru indica que no se producen procesos de decoración tras el tratamiento en H_2 a 443 K.



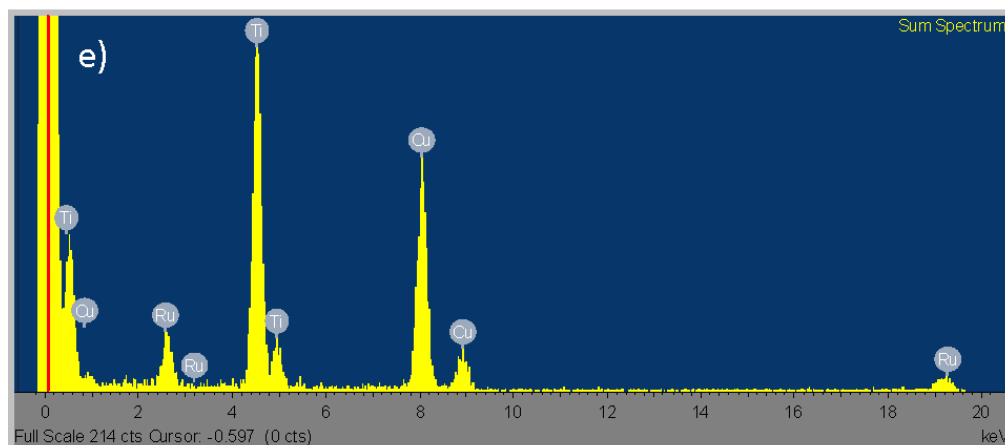


Figura 4.9. Estudios EDS de la muestra RuTi_{0.8}N: a) imagen HAADF-STEM, b) imagen HAADF-STEM con el perfil EDS de las líneas de energía Ru-L _{α 1} (rojo) y Ti-K _{α 1} (azul) superponiéndose, c) perfil Ru-L _{α 1}, d) perfil Ti-K _{α 1}, e) resumen del espectro.

4.3.2. Estudios FTS mediante experimentos *quasi in situ* de FTIR.

Con el objetivo de comprobar el rendimiento de los distintos catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO (FTS), así como identificar las especies que se forman, tanto superficiales como en la fase gas y la evolución del Ru durante la reacción, se llevaron a cabo distintos experimentos FTIR *quasi in situ* en una celda de IR. En primer lugar, las muestras se redujeron *in situ* en atmósfera de H₂ a 673 K. Después, se sometió cada muestra a una mezcla de CO/H₂ (375 mbar de presión total) y a diferentes temperaturas (473, 523 y 573 K) durante 20 minutos. Se tomaron espectros tanto del catalizador como de la fase gas.

En la Figura 4.10 puede observarse como las muestras RuTi0.8 y RuTi0.8N muestran un espectro IR similar a distintas temperaturas después del contacto con la mezcla CO/H₂. La banda más intensa de CO_{ad} aparece a 2027 cm⁻¹, desplazándose a menores números de ondas y disminuyendo su intensidad a medida que se incrementa la temperatura de reacción. En el rango 1930–1910 cm⁻¹ aparece la siguiente banda más intensa, cuya intensidad se encuentra también influenciada por la temperatura de reacción y que se ha asignado a CO adsorbido en centros activos formados en la interfase metal-soporte [151].

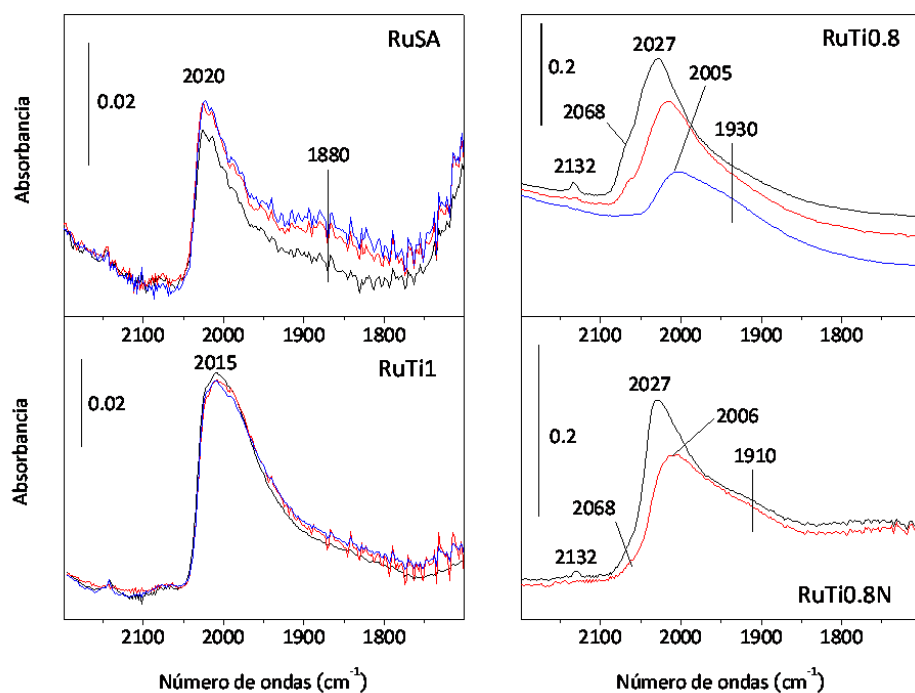
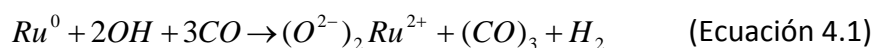


Figura 4.10. Espectros IR del CO adsorbido en los cuatro catalizadores reducidos a 673 K en H₂ después de contacto con CO/H₂ a distintas temperaturas: 473 K (negro), 523 K (rojo) y 573 K (azul).

Adicionalmente, se observan dos componentes más débiles a 2132 cm^{-1} y a 2068 cm^{-1} , que se han asignado a CO adsorbido (CO_{ad}) en especies oxidadas de Ru formadas como consecuencia de la interacción con el CO y los grupos hidroxilo del soporte según la siguiente ecuación [152]:



La banda de CO_{ad} más intensa en las muestras RuSA y RuTi1 aparece a 2020 cm^{-1} y a 2007 cm^{-1} respectivamente, a mayores y menores frecuencias sólo se observan bandas de CO_{ad} de muy baja intensidad, prácticamente inapreciables.

En la Figura 4.11a se comparan los espectros de las especies adsorbidas formadas durante la reacción de hidrogenación de CO a 523 K sobre el catalizador más activo, RuTi0.8 y el menos activo, RuTi1. En primer lugar, es evidente la aparición de bandas a 2924 y 2853 cm^{-1} en el catalizador RuTi0.8 correspondientes al enlace C-H de cadenas de polimetilenos. La aparición de estas bandas confirma que incluso en condiciones alejadas de las condiciones ideales de presión para el proceso FTS, el catalizador RuTi0.8 muestra actividad catalítica detectable, siendo por lo tanto la espectroscopia FTIR una técnica muy útil para hacer un seguimiento de los productos de reacción y de la evolución de los centros de Ru durante la reacción. En el catalizador menos activo, RuTi1, las bandas que aparecen en estos valores de número de ondas son muy débiles, lo que implica una menor actividad en FTS de este catalizador respecto al catalizador RuTi0.8. En ambos casos, aparecen otras bandas propias del enlace C-H, lo que

evidencia la presencia de otras especies CH_x . El análisis del espectro de la fase gas de la muestra RuTi0.8 durante la hidrogenación de CO (Figura 4.11b) presenta varias bandas debidas a la presencia de metano, dióxido de carbono, agua, eteno ($\text{H}_2\text{C=}$ flexión simétrica fuera del plano a 949 cm^{-1}), propeno ($\text{H}_2\text{C=}$ flexión simétrica fuera del plano a 912 cm^{-1}) y 1-buteno ($\text{H}_2\text{C=}$ flexión simétrica fuera del plano a 889 cm^{-1}). Los resultados obtenidos con la muestra RuTi0.8 son comparables con los obtenidos con la muestra RuTi0.8N (no se muestran aquí), lo cual está de acuerdo con los datos de actividad obtenidos en el reactor de lecho fijo en unas condiciones reales de operación.

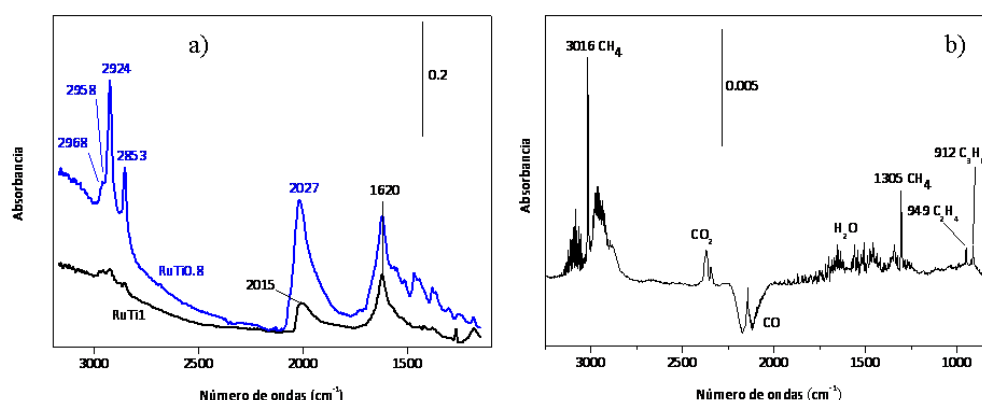


Figura 4.11. a) Espectros FTIR de las especies adsorbidas formadas en los catalizadores RuTi0.8 y RuTi1 en presencia de la atmósfera de CO/H_2 a 523 K durante 5 min. b) Especies detectadas en la fase gas durante el experimento con el catalizador RuTi0.8.

4.3.3. Medidas de actividad catalítica.

Los distintos precursores catalíticos se midieron en la reacción de hidrogenación de CO después de un pretratamiento reductor *in situ* en H_2 a

443 K. Las condiciones de reacción utilizadas fueron una temperatura de 523 K, una presión de 4.04 MPa, una relación de alimentación de $H_2/CO = 2$ y una velocidad espacial (*weight hourly space velocity*, WHSV) de $1250\ h^{-1}$. Todos los catalizadores mostraron una elevada actividad inicial pero se desactivaron en el transcurso de la reacción, mostrando una actividad estable a partir de 15 h de reacción (Figura 4.12). La Tabla 4.3 muestra un resumen del rendimiento catalítico de los catalizadores de Ru durante la reacción FT una vez alcanzado el régimen estacionario.

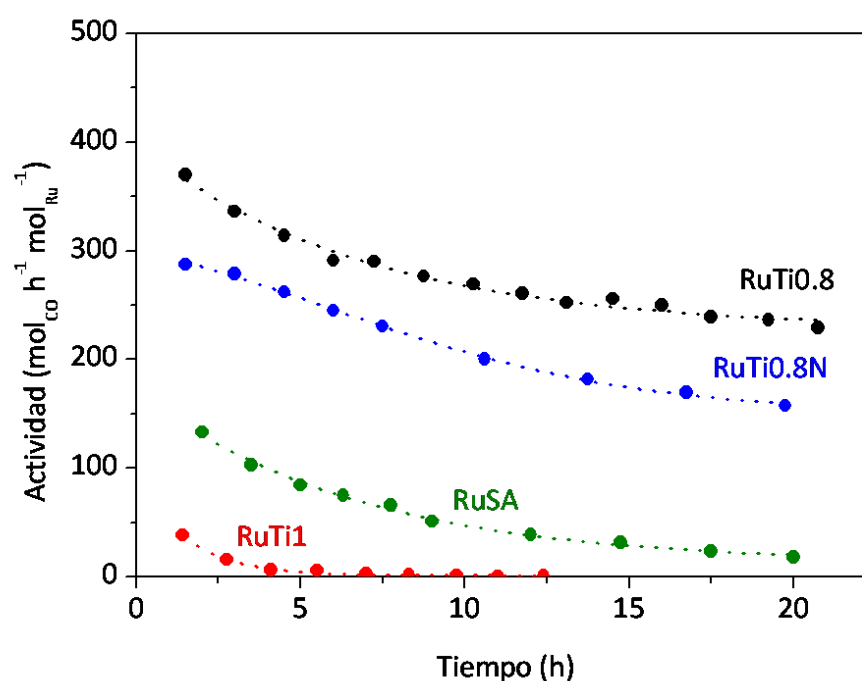


Figura 4.12. Velocidad de conversión de CO en función del tiempo (WHSV = $1250\ h^{-1}$).

Tabla 4.3. Rendimiento catalítico de los catalizadores de Ru en FTS a isoconversión de CO del 36 % (523 K, 4.04 MPa, $H_2/CO = 2$).

Catalizador^a	Velocidad de conversión de CO ($mol_{CO} h^{-1} mol_{Ru}^{-1}$)	Selectividad (%)			α^f
		C_1	C_2-C_5	C_6^+	
RuTi0.8 (1250 h^{-1})	246	14	29	57	0.75
RuTi0.8N (1250 h^{-1})	245	11	29	60	0.76
RuTi1 (1250 h^{-1})	nd ^b	nd	nd	nd	nd
RuSA* (36 h^{-1})	70	25	50	25	0.61

^aLos valores entre paréntesis muestran la velocidad espacial utilizada (WHSV).

^bNo detectable.

^cProbabilidad de crecimiento de cadena calculada en la fracción C_3-C_{10} .

*Para comparar los datos a isoconversión se hizo un experimento adicional con RuSA disminuyendo la velocidad espacial.

El orden de mayor a menor actividad obtenido fue $RuTi0.8 \approx RuTi0.8N > RuSA \gg RuTi1$. A tenor de los resultados es obvio que la naturaleza del soporte es de extrema importancia para obtener un catalizador activo en la síntesis de Fischer-Tropsch. Los catalizadores preparados utilizando como soporte TiO_2 P25 ($RuTi0.8$ y $RuTi0.8N$) mostraron el mejor rendimiento en esta reacción en términos de conversión de CO y selectividad a productos de elevado peso molecular, como se deduce del mayor valor de probabilidad de crecimiento de cadena obtenido (α). Por el contrario, los catalizadores $RuTi1$ y $RuSA$ fueron casi inactivos en estas condiciones de reacción.

Como se observa en la Tabla 4.3, los catalizadores preparados con $Ti0.8$ muestran los mismos valores de velocidad de conversión y selectividad a distintas fracciones de producto, lo que indica que son catalizadores

similares y que por lo tanto, el precursor de Ru no tiene ningún efecto significativo en el rendimiento catalítico de estos catalizadores.

4.4. Discusión de los resultados.

Los datos de quimisorción de H_2 y la microscopía electrónica muestran que el tamaño de partícula de Ru varía con el soporte utilizado para preparar el catalizador. En principio, los sólidos con una mayor área superficial específica deberían presentar una mayor dispersión metálica cuando se utilizan como soporte; sin embargo, la dispersión de las partículas de Ru derivada de los datos de quimisorción de H_2 (Tabla 4.1) muestra mayores valores de dispersión para las muestras preparadas con TiO_2 P25, que es el soporte con menor área superficial, $45\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ comparado con $120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $340\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ en el caso de TiO_2 100 % anatasa y $SiO_2\cdot Al_2O_3$, respectivamente. El tamaño de partícula calculado a partir de los experimentos de quimisorción de H_2 es de 9 nm en la muestra RuTi0.8 y de 7 nm en la muestra RuTi0.8N. Las imágenes HAADF-STEM (Figura 4.6) muestran agregados grandes de Ru en las muestras RuTi1 y especialmente en la muestra RuSA, lo cual está de acuerdo con los datos obtenidos en la quimisorción de H_2 . Estos resultados indican que el efecto del área superficial del soporte y el precursor de Ru en el tamaño de partícula es insignificante comparado con el efecto de la estructura del soporte. Los datos XPS corroboran los datos mencionados anteriormente excepto en el caso de RuSA, donde la abundancia relativa de Ru es muy elevada comparada con el resto de catalizadores. Ya se ha comentado que la

elevada relación atómica superficial de Ru/soporte en el caso de la muestra RuSA sugiere una elevada dispersión de las partículas de Ru, sin embargo, los datos de quimisorción de H_2 indican lo contrario. Las imágenes de microscopía de la muestra RuSA muestran que esta muestra consiste en grandes partículas de Ru depositadas en partículas de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (Figura 4.6), lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos en la quimisorción de H_2 . Al estar el Ru depositado formando grandes islas en toda la superficie de la $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, la sensibilidad superficial de la técnica XPS muestra una superficie enriquecida en átomos de Ru ya que no detecta los átomos de Si o Al a una profundidad mayor de 4-5 nm.

La dispersión de las partículas de Ru es mejor cuando se soporta en TiO₂ comparado con los otros soportes. Recientemente se han estudiado diversos catalizadores de Co sobre TiO₂ en distintas proporciones de anatasa y rutilo, y se ha visto que el mayor grado de dispersión se consigue cuando la relación anatasa/rutilo es 81/19 [153]. Estos autores concluyeron que este efecto es el resultado de una mayor reducibilidad de las especies de Co depositadas en la fase rutilo de la TiO₂.

Las imágenes HAADF-STEM (Figura 4.7) de la muestra RuTiO₂0.8N muestran claramente cómo el Ru se deposita preferentemente sobre la fase rutilo de la TiO₂. En línea con nuestros resultados, se han publicado diversos trabajos en los que han observado que el IrO₂, con una estructura similar al RuO₂, también se deposita preferentemente sobre la fase rutilo de la TiO₂ P25 [154, 155]. En la TiO₂ P25 coexisten las fases rutilo y anatasa y de acuerdo a los difractogramas de XRD, la fase rutilo presenta una

abundancia del 20 % frente al 80 % que representa la fase anatasa [156]. La deposición preferencial del Ru en la fase rutilo se puede explicar teniendo en cuenta que tanto el RuO_2 como el rutilo cristalizan en el mismo grupo espacial $P42/mnm$, mientras que el grupo espacial de anatasa es $I41/amd$ (Figura 4.11). Es decir, el rutilo puede acomodar las partículas de RuO_2 en su estructura, lo cual explica también el crecimiento epitaxial de las partículas de Ru en TiO_2 como se comentó en el apartado 4.3.1. Esta característica explica el papel predominante que tiene la estructura del soporte en la dispersión de las partículas de Ru frente a otras propiedades como el área superficial del soporte o la naturaleza del precursor de Ru.

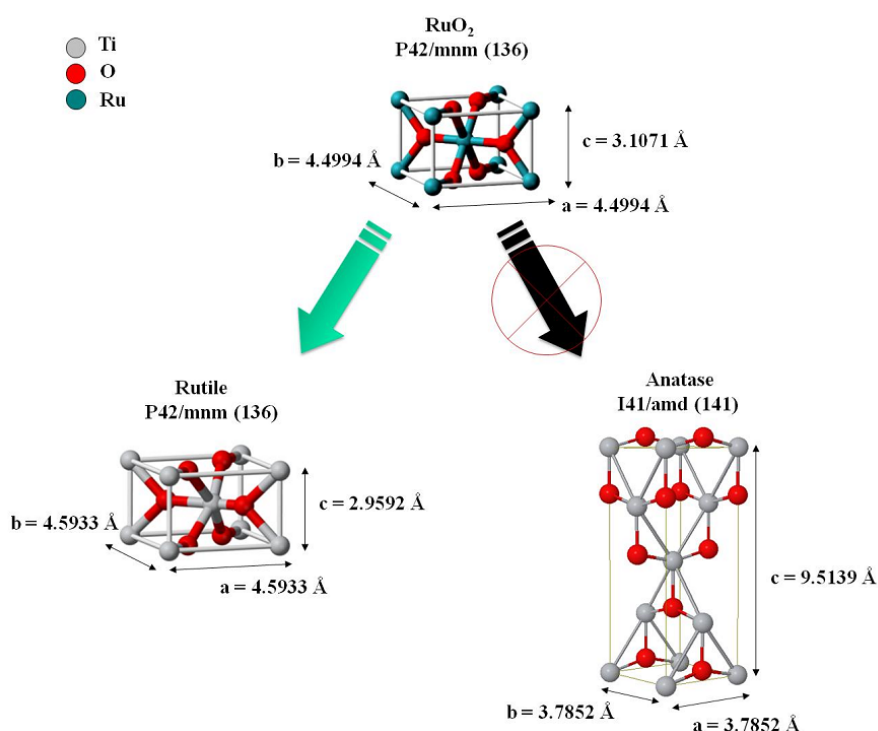


Figura 4.13. Esquema de cómo el RuO_2 podría acomodarse en la estructura cristalina de la fase rutilo.

Si volvemos al estudio con IrO_2 mencionado anteriormente, tras el tratamiento térmico en H_2 las partículas de Ir se distribuyen homogéneamente en las fases rutilo y anatasa del soporte [155], sin embargo esto no ocurrió en el caso de las muestras RuTiO_3 y RuTiO_3N , en las que después del tratamiento térmico en H_2 , permanecía la localización preferencial de las partículas de Ru sobre la fase rutilo (Figura 4.7). La estabilidad de las partículas de Ru frente al tratamiento térmico se puede explicar mediante la formación de especies $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ en las partículas de rutilo. De hecho, la elevada absorbancia registrada durante las medidas FTIR de la muestra RuTiO_3 (figura no mostrada) podría ser una evidencia de la presencia de tales especies.

La posición de la banda CO_{ad} en los espectros FTIR tomados durante los experimentos de adsorción de CO a temperatura ambiente aparece en el intervalo $2030\text{--}2015\text{ cm}^{-1}$, que es un valor significativamente menor que el que se observa en el caso de cristales de Ru (normalmente 2060 cm^{-1}). Este desplazamiento hacia menor número de ondas sugiere, según el modelo de Blyholder [157], que la superficie de las partículas de Ru son más ricas en electrones que los cristales de mayor tamaño, de ahí que exista una mayor retrodonación de electrones al orbital π^* del CO. Este comportamiento normalmente se asocia al menor tamaño de cristal de las partículas de Ru en catalizadores soportados y/o a la presencia de especies de hidrógeno adsorbidas. Sin embargo, en nuestros experimentos no se puede establecer una correlación directa entre la posición de la banda de CO_{ad} y el tamaño de partícula de Ru puesto que la presencia de iones tales como

Cl^- y/o especies sulfatadas (como se detectó en XPS y FTIR) pueden afectar a las propiedades de donación de electrones por parte de las partículas de Ru, enmascarando cualquier efecto del tamaño de partícula.

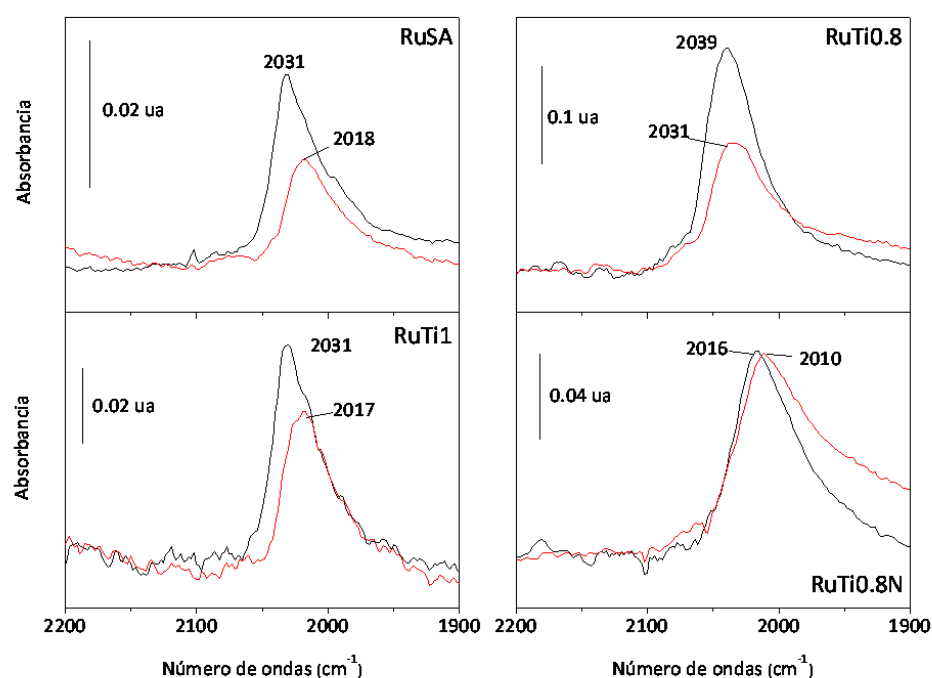


Figura 4.14. Espectros FTIR del CO adsorbido en los cuatro catalizadores reducidos a 673 K en H_2 después de contacto con CO a temperatura ambiente (negro) y después de desgasificar a temperatura ambiente (rojo).

Los espectros FTIR antes de la reacción a 473 K con CO/H_2 (espectros de color negro, Figura 4.10) muestran una banda ancha de CO_{ad} centrada a 2007 cm^{-1} (RuTi1), 2020 cm^{-1} (RuSA) y 2027 cm^{-1} (RuTi0.8 y RuTi0.8N). La posición de esta banda se desplaza a menores frecuencias a medida que se incrementa la temperatura de reacción, excepto en el caso de las muestras

RuTi1 y RuSA. Además, excepto en el caso de RuTi1, la intensidad de las bandas también decrece con la temperatura de reacción, lo cual es debido el menor efecto dipolo–dipolo consecuencia de la menor concentración de CO en el ambiente de reacción. En el caso de las muestras RuTi0.8 y RuTi0.8N, el espectro FTIR durante el contacto con CO/H₂ es prácticamente igual en las distintas temperaturas. Esto se correlaciona con los resultados obtenidos de las medidas de actividad catalítica en el reactor tubular de lecho fijo, ya que tanto RuTi0.8 como RuTi0.8N presentan mayor actividad en la reacción, mientras que RuTi1 es inactivo en la síntesis de hidrocarburos.

Si observamos el espectro FTIR de la muestra RuTi0.8 durante el contacto con CO/H₂ a 473 K (Figura 4.10), la principal banda de CO_{ad} aparece a 2027 cm⁻¹ con una cola que se extiende hasta ~1900 cm⁻¹. También aparecen bandas de CO_{ad} a 2132 y 2068 cm⁻¹. La banda a ~1900 cm⁻¹ se asigna a “carbonilos puente” que normalmente no se encuentran en la superficie de cristales de Ru [158-160]. Las bandas de CO_{ad} a más elevadas frecuencias normalmente se atribuyen a CO adsorbido en especies de Ru parcialmente oxidadas [152]. Durante la reacción, la forma e intensidad de la banda a ~1900 cm⁻¹ permanece invariable mientras que las bandas que aparecen a mayores frecuencias desaparecen a medida que se incrementa la temperatura, debido a que estos centros de adsorción de CO dejan de ser activos.

Por otro lado, en los espectros de los catalizadores RuTi0.8 (Figura 4.10a) y RuTi0.8N aparecen bandas muy intensas de cadenas de polimetilenos, indicando la formación de hidrocarburos, mientras que en el caso de RuTi1 o RuSA son mucho más débiles. Este resultado se correlaciona perfectamente con el rendimiento de estos catalizadores en la reacción FT llevada a cabo en el reactor de lecho fijo.

En definitiva, este Capítulo muestra que los catalizadores preparados con TiO₂ (80 % anatasa) son más activos en la reacción de hidrogenación de CO que los catalizadores preparados sobre TiO₂ (100 % anatasa) o SiO₂·Al₂O₃. Las partículas de Ru se anclan y se estabilizan en la fase rutilo de la TiO₂, proporcionando un tamaño medio entre 7–9 nm. Ambos catalizadores preparados con Ti0.8 muestran mayor actividad en la reacción de Fischer-Tropsch respecto a las muestras preparadas sobre Ti1 y SA. Según la bibliografía, la formación de centros activos en la interfase Ru-soporte puede ser principalmente debida a la acomodación del Ru en las partículas de rutilo de TiO₂. En el caso de la muestra RuTi1, su actividad catalítica es afectada negativamente por la formación de especies sulfato de Ru, las cuales son inactivas en la reacción. Los experimentos FTS llevados a cabo en la celda FTIR demostraron que tanto RuTi0.8 como RuTi0.8N presentan similares especies de Ru y de ahí, que el rendimiento en la reacción sea similar. De acuerdo a estos resultados, el precursor de Ru no presenta ningún efecto en la morfología y el rendimiento catalítico estos dos catalizadores.

En la Figura 4.15 se resumen gráficamente las principales evidencias encontradas en este capítulo que explican la diferente actividad catalítica observada en FTS en función del soporte utilizado.

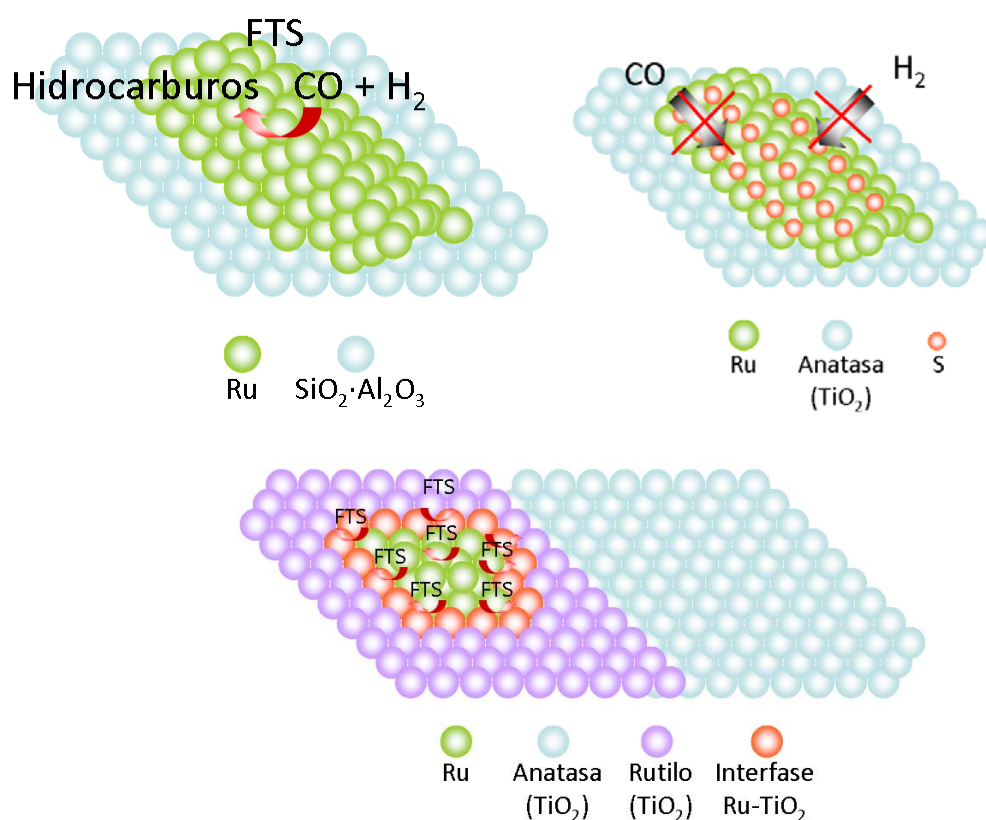


Figura 4.15. Esquema del mecanismo de reacción en los catalizadores basados en Ru preparados en este Capítulo.

4.5. Conclusiones.

- La dispersión de las partículas de Ru en TiO₂ Degussa P25 (45 m² g⁻¹) es mayor que en la TiO₂ Hombifine (120 m² g⁻¹) o SiO₂·Al₂O₃ (340 m² g⁻¹), contrariamente a lo que en principio cabría esperar ya que los materiales con mayor área superficial suelen presentar una mayor dispersión metálica.

- El Ru se deposita preferentemente sobre la fase rutilo del soporte TiO₂ Degussa P25, manteniendo una alta dispersión con tamaños de partícula de Ru entre 7 y 9 nm. Este fenómeno se ha adscrito al hecho de que las fases de RuO₂ y TiO₂ presentan la misma estructura cristalina (rutilo), lo que facilita el anclaje e interacción del Ru con el soporte.

- Independientemente del precursor de Ru utilizado, cuando el Ru se soporta en TiO₂ P25 se obtiene un catalizador altamente activo en la reacción de Fischer-Tropsch. Cuando el soporte es TiO₂ 100 % anatasa o SiO₂·Al₂O₃ el rendimiento catalítico es menor debido principalmente a la pobre dispersión obtenida en comparación con la obtenida con el soporte TiO₂ P25.

Capítulo 5

Estudios de desactivación y regeneración de Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch

Capítulo 5

Estudios de desactivación y regeneración de Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch

5.1.	Introducción	167
5.2.	Materiales y preparación de los catalizadores	170
5.3.	Resultados y discusión	171
5.3.1.	Medidas de actividad catalítica	171
5.3.2.	Caracterización estructural del precursor catalítico y del catalizador usado	175
5.3.3.	Estudios FTIR	180
5.4.	Conclusiones	193

5

Estudios de desactivación y regeneración de Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch

5.1. Introducción.

En el Capítulo anterior se presentó que el catalizador más activo en la síntesis de Fischer-Tropsch es el preparado con el soporte TiO₂ Degussa P25 (20 % rutilo, 80 % anatasa) y que se denominó RuTi0.8. Este catalizador presenta una elevada actividad inicial en términos de conversión de CO y de formación de productos C₆₊, pero se desactiva a medida que transcurre la reacción.

La búsqueda de un catalizador activo y de elevada producción de hidrocarburos, además de estable, se ha convertido en uno de los mayores desafíos en el campo de la síntesis Fischer-Tropsch [102]. Por ello, en este Capítulo se analizan los distintos procesos de desactivación que se observan en el catalizador $\text{RuTi}_{0.8}$ (en adelante Ru/TiO_2) durante la reacción. En particular, este trabajo se centra en el estudio de la evolución morfológica de las partículas de Ru durante la reacción Fischer-Tropsch, de las distintas vías de desactivación, y de la posible regeneración de la actividad catalítica mediante el tratamiento térmico en atmósfera de aire o de H_2 del catalizador Ru/TiO_2 usado.

Recientemente, han aparecido dos revisiones bibliográficas [101, 102] que describen los principales mecanismos de desactivación de los catalizadores activos en la síntesis de Fischer-Tropsch. Uno de los mecanismos principales de desactivación en catalizadores basados en Co es la oxidación de la fase activa durante la reacción, ya que el agua producida durante la reacción (coproducto de reacción) puede oxidar las partículas metálicas, convirtiéndolas en óxidos catalíticamente inactivos [102]. En cambio, para catalizadores basados en Ru, Claeys *et al.* [84] observaron que la presencia de agua no oxida las partículas de Ru, y por lo tanto, el agua no tiene un efecto negativo en la actividad catalítica. En concreto, observaron que la presencia de agua en la corriente de alimentación incrementa la actividad catalítica y la producción de hidrocarburos pesados.

Otro mecanismo de desactivación descrito en la literatura es la formación de óxidos u otros compuestos metálicos volátiles durante la reacción [101]. Goodwin *et al.* [104] describieron la formación de carbonilos de Ru volátiles en catalizadores de Ru/Al₂O₃ cuando se sometían a un flujo de CO de 185 kPa a 488 K, llegándose a eliminar hasta el 40 % del contenido inicial de Ru. Otros autores han explicado la pérdida de actividad de catalizadores basados en Ru (Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃) para la producción de compuestos oxigenados a partir de gas de síntesis como resultado de la formación de compuestos volátiles de Ru en el rango de temperaturas 473–573 K [103]. Abrevaya *et al.* [81] demostraron que la formación de especies volátiles de Ru depende del tamaño de partícula. Así, especies volátiles de Ru sólo se forman cuando el tamaño de partícula es inferior a 4 nm.

Otro posible mecanismo de desactivación de catalizadores FTS propuesto en la literatura es la aglomeración de nanopartículas metálicas, lo que se traduce en una menor superficie activa a medida que transcurre la reacción [102]. En el caso de catalizadores de Co, este proceso depende del soporte y de la presencia de agua. Por ejemplo, la Al₂O₃ estabiliza las nanopartículas de Co e impide su aglomeración, mientras que la presencia de agua acelera la aglomeración de dichas nanopartículas.

Probablemente, la formación y depósito de especies carbonosas inactivas (coque e hidrocarburos) durante la reacción es el mecanismo de desactivación más estudiado y citado en bibliografía [85, 102, 105-107]. Estos depósitos hidrocarbonados bloquean físicamente los centros activos

e impiden la adsorción de los reactivos, por lo que inhiben la reacción FTS. Algunos trabajos concluyeron que la desactivación de catalizadores de Ru/Al₂O₃ en la síntesis de Fischer-Tropsch está muy influenciada por las condiciones de reacción, fundamentalmente por las presiones parciales de CO e H₂ y la temperatura [105, 107]. También se han llevado a cabo estudios con catalizadores de Ru/TiO₂ [85]. En estos trabajos se ha concluido que tanto la acumulación de carbono disociado como cadenas hidrocarbonadas no desorbidas disminuyen las propiedades de quimisorción de CO a medida que transcurre la reacción [85, 106].

Como se indicó anteriormente, en este Capítulo se describe cuáles son los principales mecanismos de desactivación que tienen lugar en el catalizador Ru/TiO₂ durante la síntesis de Fischer-Tropsch a alta presión y temperatura. También se estudia las posibilidades de regeneración de estos catalizadores mediante tratamientos térmicos en atmósfera de H₂ o de aire.

5.2. Materiales y preparación de los catalizadores.

La preparación del catalizador utilizado en este Capítulo se describe en el Capítulo 4 de la presente Memoria (se denominó RuTi0.8). De forma breve, este catalizador que a partir de ahora se nombrará como Ru/TiO₂, se preparó mediante impregnación a humedad incipiente con un contenido de Ru del 3 % en peso. El precursor de Ru utilizado fue RuCl₃·nH₂O (40.49 % Johnson Matthey) y el soporte TiO₂ P25 de Degussa (80 % fase anatasa y 20 % fase rutilo).

5.3. Resultados y discusión.

5.3.1. Medidas de actividad catalítica.

En este Capítulo se han realizado tres series experimentales denominadas Episodio A, B y C, respectivamente. En la primera serie, que se va a denominar Episodio A, se midió la actividad del catalizador Ru/TiO₂ siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 4 y que se resume a continuación. El precursor catalítico se sometió a un tratamiento reductor con un flujo de H₂ a 443 K (10 K min⁻¹) durante 1 h y posteriormente se midió su actividad catalítica en un microrreactor tubular de lecho fijo durante 19 h (523 K, 4.04 MPa, 1250 h⁻¹, 62H₂/31CO/7N₂). Después de 19 h de reacción se detuvo la reacción. Para ello se cambió el flujo de gas de síntesis por un flujo de N₂ y se despresurizó el sistema. Se incrementó la temperatura a 673 K, se sustituyó el flujo de N₂ por un flujo de H₂ y se mantuvo durante 1 h. Una vez finalizado este tratamiento se cambió el flujo de H₂ por N₂ y se enfrió el sistema a la temperatura de reacción, 523 K. Una vez alcanzada la temperatura, se cambió el flujo de N₂ por el de gas de síntesis y se incrementó la presión del sistema a 4.04 MPa de nuevo para comenzar de nuevo la reacción. Este momento es el tiempo inicial de lo que se denomina Episodio B. Se midió la actividad catalítica durante 11 h. Posteriormente (después de 11 h en el Episodio B o 30 h de reacción total) la reacción se detuvo de nuevo tal y como se explicó antes. El catalizador se sometió a un proceso de calcinación en aire a 923 K durante

5 h. Posteriormente, se redujo en el reactor con H_2 a 443 K durante 1 h y se volvió a medir la actividad catalítica (Episodio C).

La Figura 5.1 muestra cómo varía la conversión de CO y la distribución de productos en función del tiempo en cada uno de los episodios. La Tabla 5.1 resume los resultados obtenidos en cada episodio.

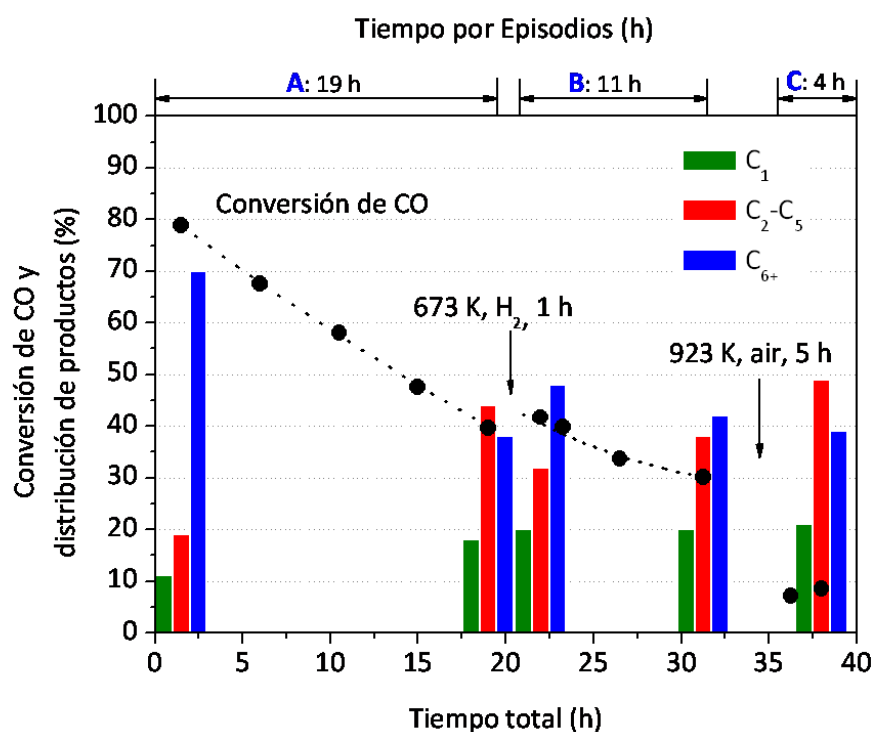


Figura 5.1. Actividad catalítica (523 K, 2.5 MPa H_2 , 1.25 MPa CO) del catalizador fresco Ru/TiO₂ (Episodio A), del catalizador usado y tratado con H_2 a 673 K (Episodio B), y del catalizador usado calcinado en aire a 923 K y posteriormente tratado en H_2 a 673 K (Episodio C).

Tabla 5.1. Rendimiento catalítico del catalizador Ru/TiO₂.

Sección ^a	Tiempo (h)	Conversión CO (%)	Velocidad de conversión de CO ($\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Selectividad (%) ^c			BC ^d
				C ₁	C ₂ -C ₅	C ₆₊	
A	1.5	79	45	11	19	70	85
	19	40	23	18	44	38	~ 100
B	25	42	24	20	32	48	~ 100
	35	30	17	20	38	42	~ 100
C	43	9	5	21	49	30	~ 100

^aCO₂ excluido.

^bBalance de carbono.

Como se muestra en la Figura 5.1, Episodio A, la conversión inicial de CO es muy elevada, del 80 %, pero decrece a medida que transcurre la reacción, alcanzando un valor del 40 % después de 19 h de reacción. No sólo la conversión de CO varió con el tiempo; la distribución de productos también varió hacia hidrocarburos más ligeros. Al inicio de la reacción la selectividad a la fracción C₆₊ es del 70 % mientras que después de 19 h de reacción, la selectividad a esta fracción disminuyó hasta el 38 %. Esta tendencia se ha observado recientemente en catalizadores de Ru para la síntesis Fischer-Tropsch a 493 K y 2.02 MPa después de 40 h de reacción [83]. Otros autores, sin embargo, han reportado que la distribución de productos permanece invariable en el tiempo con catalizadores de Ru/TiO₂ [85]. En principio, esta contradicción puede ser debida a que estos autores trabajaron a presión atmosférica, a conversiones de CO inferiores al 10 % y las reacciones fueron tan solo de 2 h.

Como se comentó en la introducción de este Capítulo, se ha descrito en bibliografía que la oxidación de la fase activa durante la reacción es una de

las principales causas de desactivación de los catalizadores de Co debido a que se forman especies catalíticamente inactivas [102]. Si esto es así, en principio, un tratamiento en H_2 restauraría las propiedades catalíticas del catalizador fresco Ru/TiO₂. Por lo tanto, el catalizador usado se sometió a un proceso de reducción *in situ* a 673 K durante 1 h. Después de este tratamiento, se cambió el flujo de H_2 por N_2 y se enfrió el sistema hasta 523 K y, una vez alcanzada la temperatura, se cambió el flujo de N_2 por el de gas de síntesis y se presurizó el sistema a 4.04 MPa. Una vez alcanzada la presión se inició de nuevo la reacción (Episodio B). El Episodio B en la Figura 5.1 muestra cómo varió la conversión de CO y la distribución de productos en esta etapa. Únicamente se observó un ligero incremento de la actividad catalítica. La conversión de CO siguió el mismo patrón de desactivación que se observó en el Episodio A. Así, la distribución de productos también siguió una tendencia similar al Episodio A y la selectividad a la fracción C_{6+} continuó decreciendo a medida que transcurre la reacción. Después de 11 h de reacción (Episodio B), la conversión de CO que se alcanzó fue del 30 % y en ese momento la reacción se volvió a detener siguiendo el mismo protocolo que ya se ha descrito, cambiando el flujo de gas de síntesis por el de N_2 y despresurizando el sistema.

También se ha descrito en la bibliografía que la formación y depósito de especies carbonosas es otra de las razones por las que se desactivan los catalizadores activos en FTS [106]. Con el objetivo de eliminar estos depósitos (posteriormente se muestran evidencias espectrales de dichos depósitos), se sometió el catalizador usado a un proceso de calcinación *ex*

situ en atmósfera de aire a 923 K durante 5 h. Posteriormente, el catalizador se volvió a cargar al reactor, se trató con H₂ a 443 K durante 1 h y se volvió a medir la actividad catalítica en las mismas condiciones descrita previamente (Episodio C). El Episodio C en la Figura 5.1 muestra la dramática pérdida de actividad, desde el 30 % de conversión de CO al 8 %.

5.3.2. Caracterización estructural del precursor catalítico y del catalizador usado.

En la Figura 5.2 se muestran imágenes HAADF-STEM del catalizador fresco (a), del catalizador al final del Episodio A (b) y del catalizador al final del Episodio C (c). Hay que indicar que la micrografía mostrada en la Figura 5.2b se tomó a partir de un catalizador usado en otro experimento realizado en las mismas condiciones de reacción. Así mismo, esta muestra se utilizó también para llevar a cabo los estudios realizados en el espectrómetro Raman.

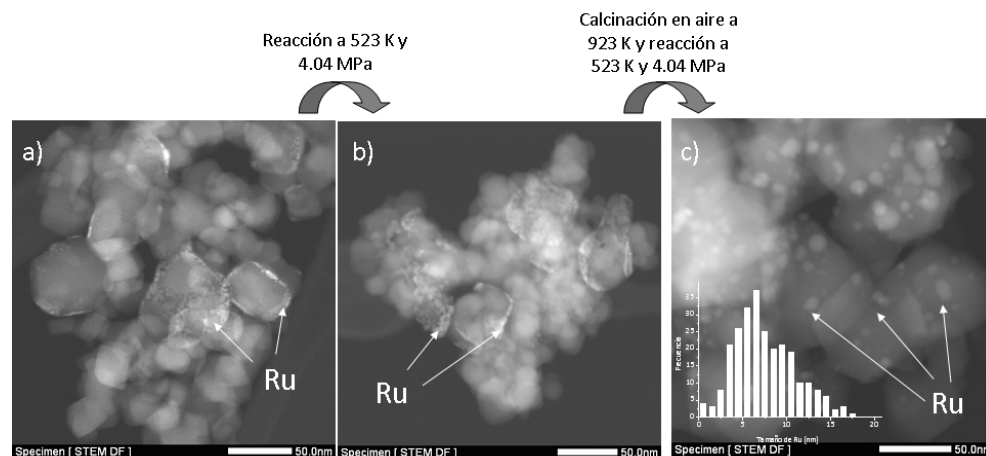


Figura 5.2. Imágenes HAADF-STEM del catalizador fresco Ru/TiO₂ reducido a 443 K (a), después de reacción a 523 K y 4.04 MPa (H₂/CO=2) (final del Episodio A) (b) y después del tratamiento térmico en aire a 923 K y reacción a 523 K y 4.04 MPa (H₂/CO=2) (final del Episodio C).

Aunque en las micrografías de la Figura 5.2b y 5.2c no se observa coque u otra especie de carbón depositados en la superficie del catalizador al finalizar la reacción, el espectro Raman del catalizador usado muestra inequívocamente la presencia de coque (depósitos de carbón) al finalizar el Episodio A (Figura 3a). El espectro (3a) muestra dos bandas a 1365 y a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a especies ordenadas (grafito) y desordenadas de especies de carbón [161, 162]. Las bandas que se observan por debajo de 650 cm^{-1} se deben a la fase anatasa de TiO₂ [163, 164].

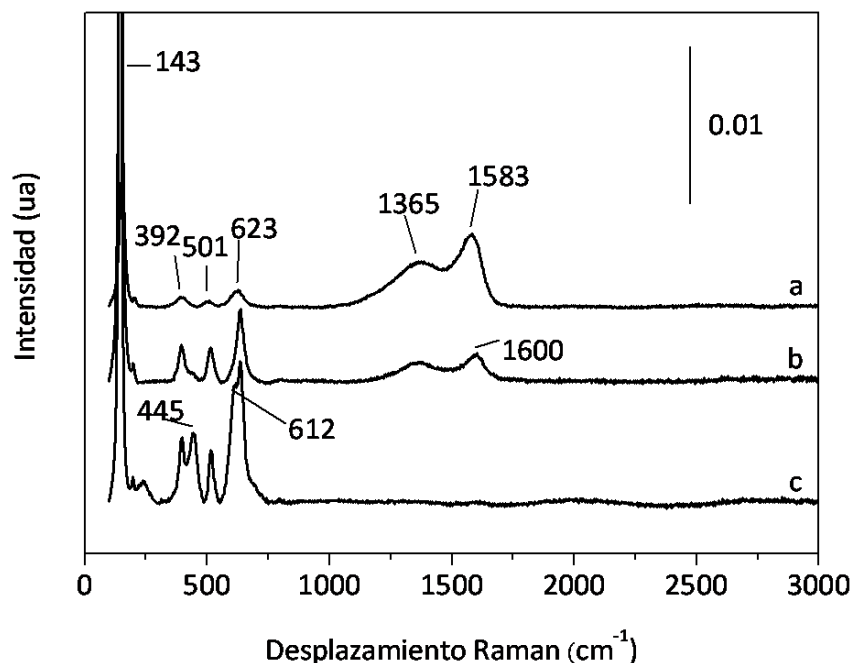


Figura 5.3. Espectro Raman de la muestra Ru/TiO₂ después de reacción (a), después del tratamiento en H₂ a 673 K (b) y después de calcinación en aire a 923 K (c).

El espectro Raman mostrado en la Figura 5.3b, que es el espectro del catalizador usado (Episodio 1) y tratado con H₂ a 673 K, muestra claramente que los depósitos carbonosos son eliminados parcialmente después de dicho tratamiento. El espectro 3c muestra que dichos depósitos se eliminan completamente después del tratamiento en aire a 923 K.

La morfología del Ru en la muestra fresca se ha discutido ampliamente en el Capítulo anterior de esta Memoria [165]. Como se mostró en la Figura 5.2a, las partículas de Ru se pueden describir como partículas de crecimiento epitaxial de 1-2 nm de grosor que forman islas sobre las

partículas de la fase rutilo de TiO_2 [165] y que cubren áreas desde 1×1 nm hasta 20×20 nm.

Como muestra la imagen HAADF-STEM de la Figura 5.2b, después de la reacción (Episodio 1), las partículas de Ru permanecen dispersas en el soporte y permanecen acomodadas exclusivamente en la fase rutilo de TiO_2 , es decir, las partículas de Ru no sufren ningún cambio morfológico significativo durante la síntesis Fischer-Tropsch.

Por el contrario, después del tratamiento térmico en aire a 923 K (después de 29 h de reacción, Episodio B), el Ru se deposita en el soporte (Figura 5.2c) y la morfología de las partículas es diferente. Las islas de Ru observadas en la muestra fresca y usada (Figura 5.2a y b) no se observan en la muestra calcinada. En cambio, las partículas de Ru se pueden describir como nanopartículas esféricas con un tamaño medio de partícula de 7 nm (tal y como demuestra el histograma de distribución de tamaños de partícula mostrado en la Figura 5.2c). Esto confirma nuestra hipótesis de que la fase rutilo de TiO_2 ancla las partículas de Ru e impide su aglomeración durante la calcinación en aire [165]. Se observa cómo las partículas de Ru ya no se encuentran acomodadas en las partículas de rutilo, sino que se encuentran soportadas en dichas partículas. El tratamiento térmico en aire no sólo afecta a la morfología de las partículas de Ru, sino que también hace que la fase anatasa de TiO_2 se transforme en rutilo, tal y como sugiere la aparición de bandas en el espectro Raman a 445 cm^{-1} y a 612 cm^{-1} en la Figura 5.3c [166, 167]. Esta transformación de fases también se ha confirmado por el descenso de la intensidad relativa

de la línea de difracción 101 de la fase anatasa respecto a la línea de difracción 110 de la fase rutilo en la muestra fresca y calcinada (Figura 5.4).

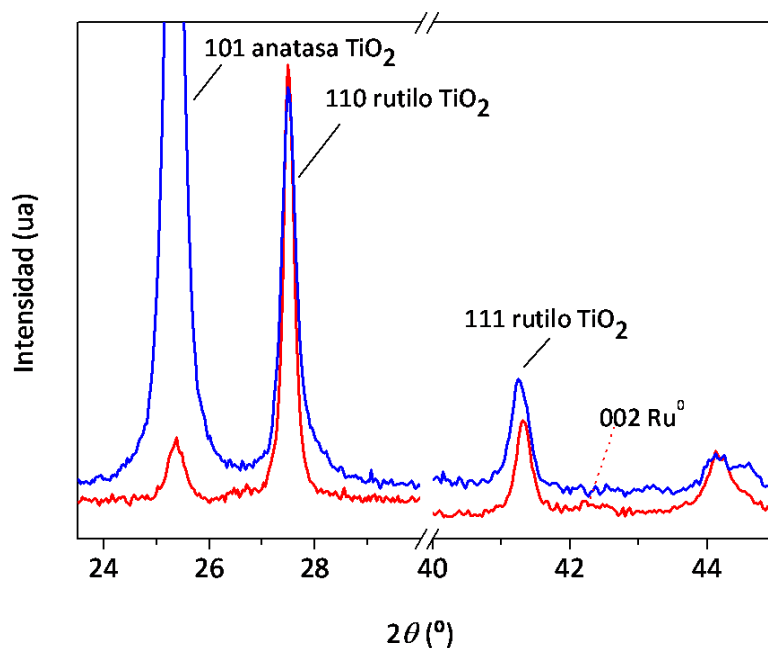


Figura 5.4. Difractograma de rayos X de la muestra fresca y reducida de Ru/TiO₂ (línea azul) y del catalizador usado después de la calcinación en aire a 923 K y posterior reducción (línea roja).

Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento en H₂ a 573 K no afecta significativamente al rendimiento catalítico del catalizador Ru/TiO₂ usado en la síntesis Fischer-Tropsch, probablemente debido a que los depósitos carbonosos que se forman en la superficie sólo se eliminan parcialmente. Por otro lado, el tratamiento térmico en aire (seguido del proceso de reducción) sí consigue eliminar completamente dichos depósitos carbonosos pero la actividad catalítica de Ru/TiO₂ disminuye

drásticamente. Esto es debido a una transformación morfológica del catalizador que afecta tanto al Ru como al soporte. La fase anatasa se transforma en rutilo y probablemente, la interacción del Ru con el soporte se modifica, cambiando la morfología de las partículas de Ru de islas acomodadas en el soporte a nanopartículas esféricas soportadas (Figuras 5.2a-c).

5.3.3. Estudios FTIR.

No se puede estudiar la evolución del catalizador *in situ* en FTS por lo que se hacen estudios en celda FTIR con el objetivo de elucidar el mecanismo principal de desactivación que tiene lugar en el catalizador Ru/TiO₂ e identificar las especies adsorbidas durante la reacción. Se han reproducido en la medida de lo posible los pasos seguidos en el reactor tubular de lecho fijo, es decir, los distintos tratamientos de regeneración mostrados en los Episodios A, B y C indicados en la Figura 5.1.

En primer lugar, se ha determinado la naturaleza de las especies presentes en la fase gas después del contacto del catalizador Ru/TiO₂ con CO e H₂ (exceso de H₂, H₂/CO~6) a 523 K a medida que se incrementa el tiempo de reacción (10 min, 20 min y 3 h). La Figura 5.5 muestra la presencia de productos típicos de FTS tales como metano (bandas de vibración de tensión y deformación de CH a 3016 y 1305 cm⁻¹ respectivamente), etileno (flexión simétrica de =CH₂ a 949 cm⁻¹), propeno (flexión simétrica de =CH₂ a 912 cm⁻¹) y 1-buteno (flexión simétrica de =CH₂ a 889 cm⁻¹). La banda negativa de CO (2143 cm⁻¹) indica el consumo de este

reactivo a medida que transcurre la reacción (Figura 5.5). Tal y como se comentó en el Capítulo anterior, la detección de dichos productos indica que el catalizador Ru/TiO₂ es un catalizador activo en la síntesis Fischer-Tropsch incluso en condiciones de baja presión (37.5 kPa).

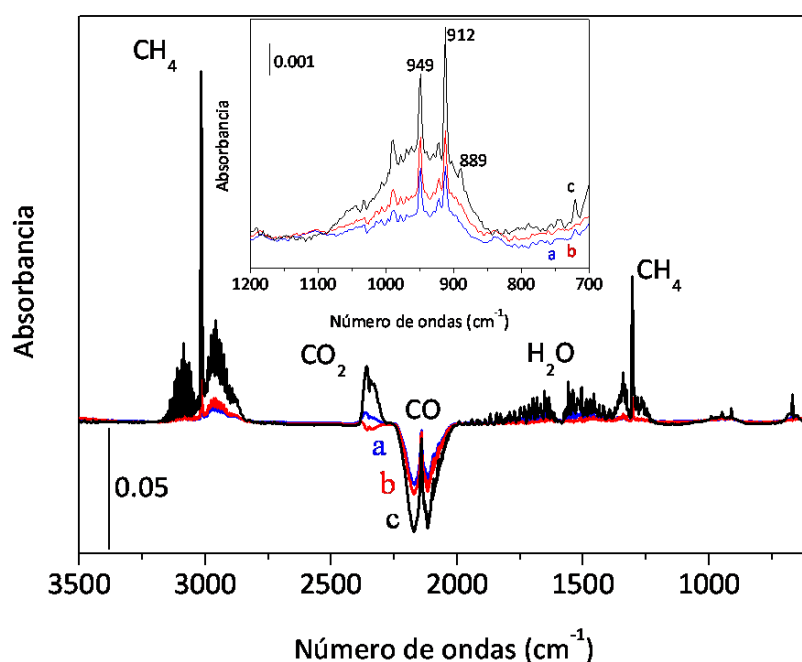


Figura 5.5. Espectros FTIR de la fase gas después del contacto de Ru/TiO₂ (pretratado en H₂ a 673 K) con CO+H₂ (H₂/CO = 6, 37.5 kPa) a 523 K durante 20 min (a), 20 min (b) y 3 h (c). Interior: Ampliación de la región 1200-700 cm⁻¹ (vibración de tensión C-C) de los espectros anteriores.

No se observan bandas en la región 2200-1800 cm⁻¹ que caracterizan carbonilos de Ru volátiles por lo que dichas especies no se forman en estas condiciones. Dichas especies volátiles sí han sido observadas en catalizadores de Ni trabajando en unas condiciones similares [168]. Por lo

tanto, se puede concluir que durante la reacción de Fischer-Tropsch no se forman carbonilos de Ru volátiles y por lo tanto, la pérdida de actividad catalítica no se debe a la volatilización de Ru.

En segundo lugar, se ha determinado la naturaleza de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador Ru/TiO₂ después del contacto con CO e H₂ (exceso de H₂, H₂/CO~6) a 523 K a medida que se incrementa el tiempo de reacción (10 min, 20 min y 3 h). La Figura 5.6 muestra las especies adsorbidas en la región entre 1600–1200 cm⁻¹ (derecha) y 3100–2700 cm⁻¹ (izquierda). En la región 1600–1200 cm⁻¹ se observa una serie compleja de bandas asociadas a la formación de productos de reacción tales como carboxilatos (especies acetato y formiato) y alcóxidos. Las bandas que aparecen a 1620, 1365 y 1390 cm⁻¹ se asignan a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de COO⁻ y de deformación de CH en especies formiato. Las bandas que aparecen a 1550 y 1460 cm⁻¹ se asignan a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo COO⁻ de otras especies carboxílicas tales como acetato.

La aparición de bandas a 2924 y 2853 cm⁻¹ debidas a la vibración de tensión de especies CH₂ y la banda a 1460 cm⁻¹ debida a la vibración de deformación de CH₂ revelan la presencia de cadenas alifáticas depositadas o enlazadas a la superficie del catalizador. Esto confirma que, a pesar de trabajar en condiciones no favorables para FTS (presión baja, 37.5 kPa, y exceso de H₂, H₂/CO~6) se observa actividad catalítica FTS.

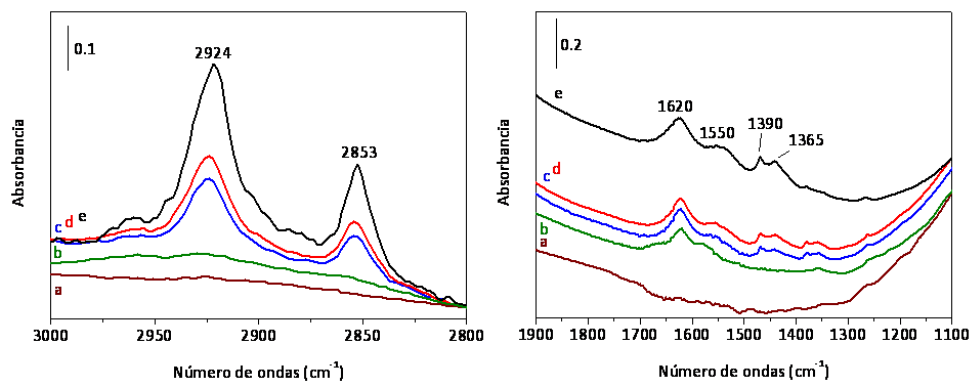


Figura 5.6. Espectros FTIR de la superficie reducida antes del contacto con CO/H₂ (a), de las especies superficiales que aparecen después del contacto con CO/H₂ a temperatura ambiente (b), a 523 K 10 min (c), a 523 K 20 min (d) y a 523 K 3 h (e).

Un análisis detallado de la región del espectro donde aparecen las bandas de CO adsorbido sobre Ru (2200-1900 cm⁻¹) muestra que la adsorción de CO e H₂ a temperatura ambiente (Figura 5.7b) permite detectar distintas especies de Ru caracterizadas por sendas bandas a 2130 y 2079 cm⁻¹ y una banda ancha y asimétrica centrada en 2042 cm⁻¹ con una cola que se extiende a menores frecuencias.

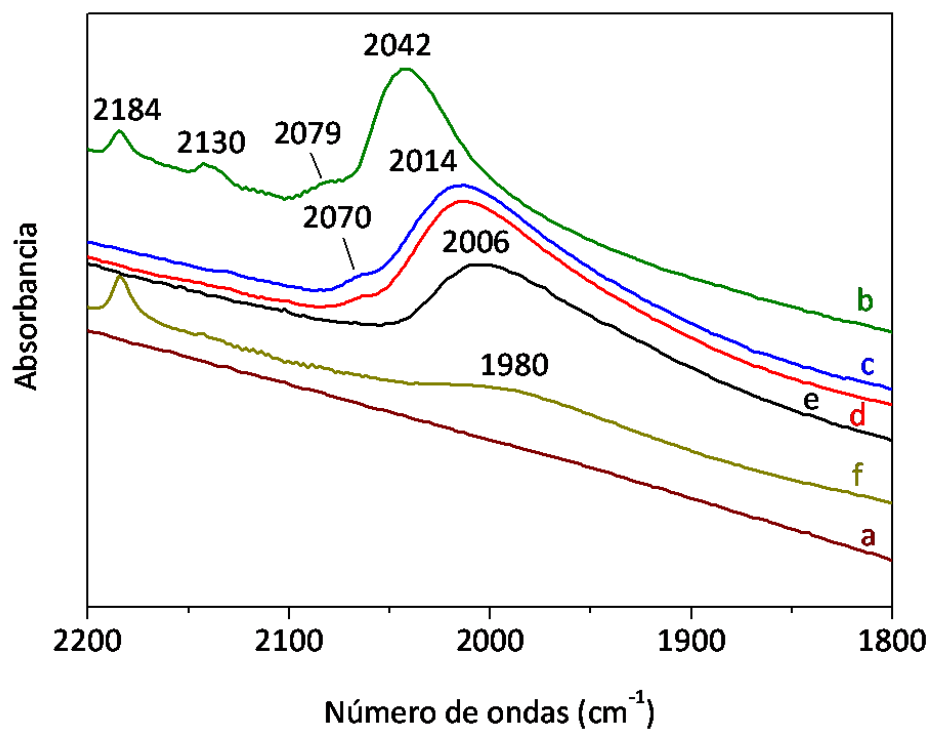


Figura 5.7. Espectros FTIR (región Ru-CO) del catalizador Ru/TiO₂ antes del contacto con CO/H₂ (a), de las especies superficiales que aparecen después del contacto con CO/H₂ a temperatura ambiente (b), a 523 K 10 min (c), a 523 K 20 min (d), a 523 K 3 h (e) y después de la desgasificación del CO/H₂ a 523 K durante 30 min y posterior reabsorción de CO/H₂ a temperatura ambiente (f).

Las bandas a 2130 y 2079 cm⁻¹ se han asignado a policarbonilos sobre especies de Ru parcialmente oxidadas (Ruⁿ⁺), mientras que la banda centrada a 2028 cm⁻¹ se debe a CO linealmente adsorbido sobre partículas metálicas de Ru [152, 169]. La banda a 2184 cm⁻¹ caracteriza CO adsorbido en iones expuestos de Ti [165].

Al aumentar la temperatura (desde temperatura ambiente a 523 K) y el tiempo de contacto (desde 10 min a 3 h), la banda asignada a especies adsorbidas linealmente sobre Ru se desplaza hacia menores números de ondas (de 2042 a 2006 cm⁻¹) y disminuye su intensidad. Al mismo tiempo, las bandas a 2130 y 2079 cm⁻¹, asignadas a policarbonilos, disminuyen progresivamente y desaparecen por completo después de 3 h a 523 K (Figura 5.7e). El hecho de que a 523 K y en atmósfera reductora de CO/H₂ las bandas debidas a CO adsorbido en especies de Ru parcialmente oxidadas desaparezcan, implica que el Ru no se oxida durante la reacción FTS, pudiéndose concluir así que el Ru no se oxida durante la reacción FTS, lo cual está de acuerdo con un trabajo previo [84].

Después de desgasificar la atmósfera de CO/H₂ a 523 K durante 30 min y readsorber CO/H₂ a temperatura ambiente, sólo se observan dos bandas (Figura 5.7f): a 2184 cm⁻¹ y una muy débil a 1980 cm⁻¹. La banda que aparece a 2184 cm⁻¹ ya se ha asignado a CO coordinado sobre iones de Ti expuestos. La banda a 1980 cm⁻¹ se asigna a CO adsorbido linealmente sobre Ru⁰, o teniendo en cuenta la posición a tan baja frecuencia, a especies de CO puente (Ru⁰)₂CO [158-160]. El espectro recogido después de la readsorción de CO/H₂ sobre el catalizador usado (Figura 5.7f) es diferente al espectro recogido después de la adsorción de CO/H₂ sobre el catalizador fresco (Figura 5.7b). El desplazamiento a menores frecuencias (2042 a 2006 cm⁻¹) durante el contacto con CO/H₂ a 523 K podría ser debido al descenso de la cantidad de CO adsorbido, con el consiguiente menor interacción dipolo-dipolo entre las moléculas de CO. Sin embargo, la

readsorción de CO/H₂ a temperatura ambiente (Figura 5.7f) no recupera ni la posición ni la intensidad de la banda. Dalla Betta *et al.* [170] observaron este mismo fenómeno de desplazamiento de la posición de la banda durante el contacto de CO e H₂ con la superficie de un catalizador de Ru/Al₂O₃ a elevada temperatura y asignaron este efecto a un cambio superficial en las partículas de Ru cuyo resultado era la desactivación del catalizador en la reacción de hidrogenación de CO.

La reducción en la cantidad de CO adsorbido, sugerido por el descenso de la intensidad de la banda de CO_{gas} (Figura 5.5a-c) y caracterizado por la aparición de la banda a menores frecuencias y menor intensidad (1980 cm⁻¹, Figura 5.7f), se ha asignado a la formación y depósito de especies carbonosas en la superficie metálica que impiden la readsorción de CO, tal y como se ha sugerido previamente [171]. Dichas especies carbonosas comprenden cadenas de hidrocarburos (observadas en la Figura 5.6) y especialmente especies carbonosas depositadas en la superficie del catalizador usado y detectadas mediante espectroscopia Raman (Figura 5.3).

El catalizador usado (Figura 5.7f o Figura 5.8b) se trató con H₂ a 673 K (Episodio B) o con O₂ desde temperatura ambiente hasta 773 (Episodio C).. El protocolo seguido para el tratamiento térmico con H₂ fue el siguiente: después del contacto del catalizador con CO/H₂ a 523 K durante 3 h, se desgasificó la celda IR durante 30 min a 523 K, se incrementó la temperatura hasta 673 K y se añadió 80 kPa de H₂ (30 min). El protocolo seguido para el tratamiento en O₂ fue el siguiente: después del contacto

del catalizador con CO/H₂ a 523 K durante 3 h, se desgasificó la celda IR durante 30 min a 523 K y se enfrió el horno hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 27 kPa de O₂ y se registraron espectros a temperatura ambiente, 423, 473, 573, 673 y 773 K. En la Figura 5.8 se muestran los espectros de las especies que aparecen en la superficie del catalizador después de readsorber CO/H₂ a temperatura ambiente después de ambos tratamientos térmicos en H₂ y O₂ (con un proceso de reducción en H₂ a 673 K previo) respectivamente.

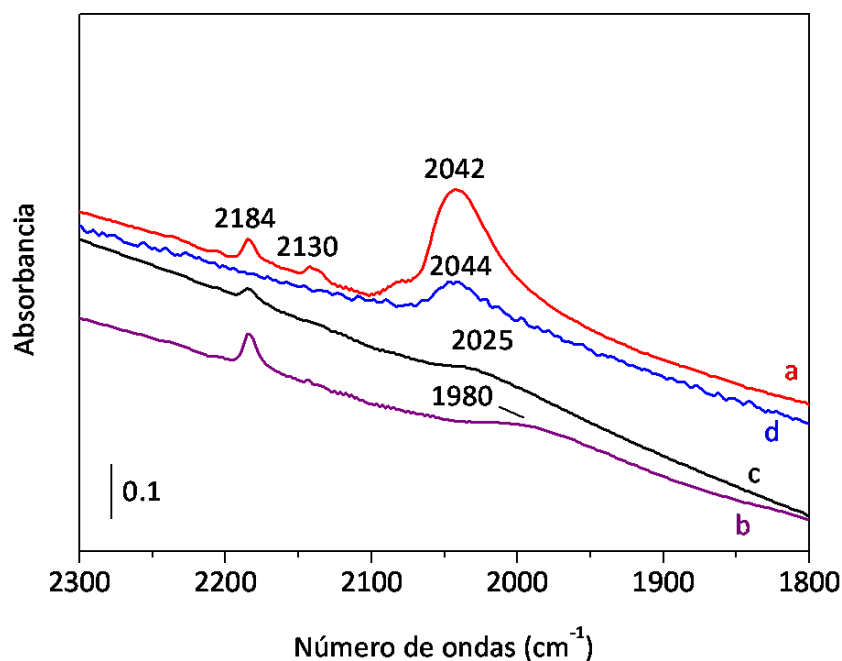


Figura 5.8. Espectros FTIR de las especies superficiales que aparecen después del contacto de CO/H₂ con: el catalizador reducido (a), el catalizador usado (b), el catalizador usado y tratado con H₂ a 673 K (c) y el catalizador usado, tratado con O₂ a 773 K y reducido con H₂ a 673 K (d).

El tratamiento térmico en H_2 en la celda IR únicamente recupera la intensidad y la posición de la banda Ru^0-CO , de 1980 a 2025 cm^{-1} (Figura 5.8b y c). La banda a 3016 cm^{-1} en la Figura 5.9c indica que durante el tratamiento térmico en H_2 del catalizador usado se produce metano. Esto indica que los depósitos carbonosos se hidrogenan, quedando así disponibles para la adsorción de CO, centros de Ru que habían quedado bloqueados. Sin embargo, la gasificación de estos productos es mínima.

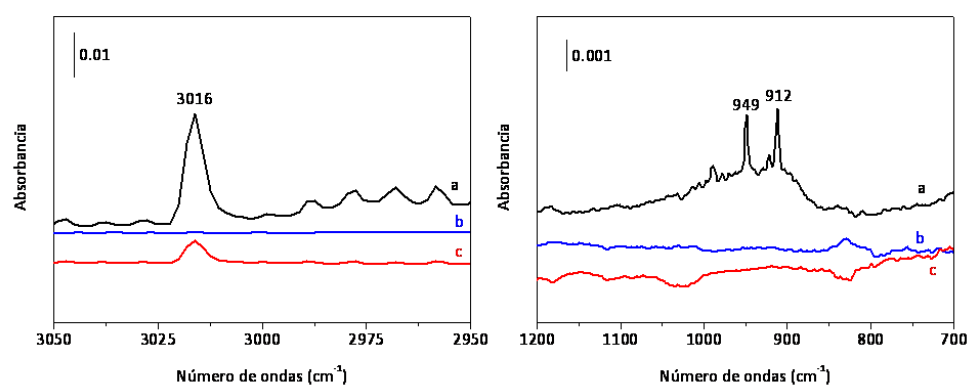


Figura 5.9. Espectros FTIR de la fase gas de las especies que aparecen después del contacto del catalizador fresco Ru/TiO_2 con CO/H_2 a 523 K durante 20 min (a), después de desgasificar a 523 K durante 30 min (b) y durante el tratamiento térmico en H_2 a 673 K durante 30 min.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el reactor de lecho fijo que ya se han discutido en la sección 5.3.1 de este Capítulo y que demostraron que el tratamiento térmico en H_2 a 673 K (Figura 5.1, Episodio B) no consigue recuperar la actividad catalítica inicial del catalizador Ru/TiO_2 .

Por otro lado, cuando el catalizador usado se trata con O₂ a elevada temperatura y el consiguiente tratamiento reductor en H₂, después de la readsorción de CO/H₂ a temperatura ambiente sólo se observa una banda muy débil a 2044 cm⁻¹ (Figura 5.8d). La posición de esta banda es similar a la banda que aparece en la muestra fresca (Figura 5.8a) pero la intensidad es menor.

En la Figura 5.10 se muestra el espectro de las especies superficiales y que aparecen en la fase gas durante el tratamiento térmico en aire del catalizador usado y su evolución con la temperatura. La Figura 5.10a es una ampliación de la región en la que aparece el CO₂ (espectro IR de la fase gas) y la Figura 5.10b es una ampliación de la región 3000-2800 cm⁻¹ de la superficie del catalizador. Tal y como se observa en la Figura 5.10a, a medida que aumenta la temperatura en presencia de O₂, aumenta la producción de CO₂ debido a la combustión de hidrocarburos y especies carbonosas tal y como sugiere la desaparición de las bandas que aparecen en la región 3000-2800 cm⁻¹ (Figura 5.10b).

Al mismo tiempo, el incremento de la absorbancia de las muestras es dramático, lo que se traduce en una disminución de la transmitancia hasta el 0 %, lo que indica una fuerte interacción electrónica entre el óxido de Ru que se está formando y el TiO₂ (Figura 5.10c) [172, 173]. El proceso de reducción posterior al tratamiento térmico con O₂ y previo a la adsorción de CO permite la reducción del Ru, disminuyendo así la interacción electrónica entre el Ru y el TiO₂ [174].

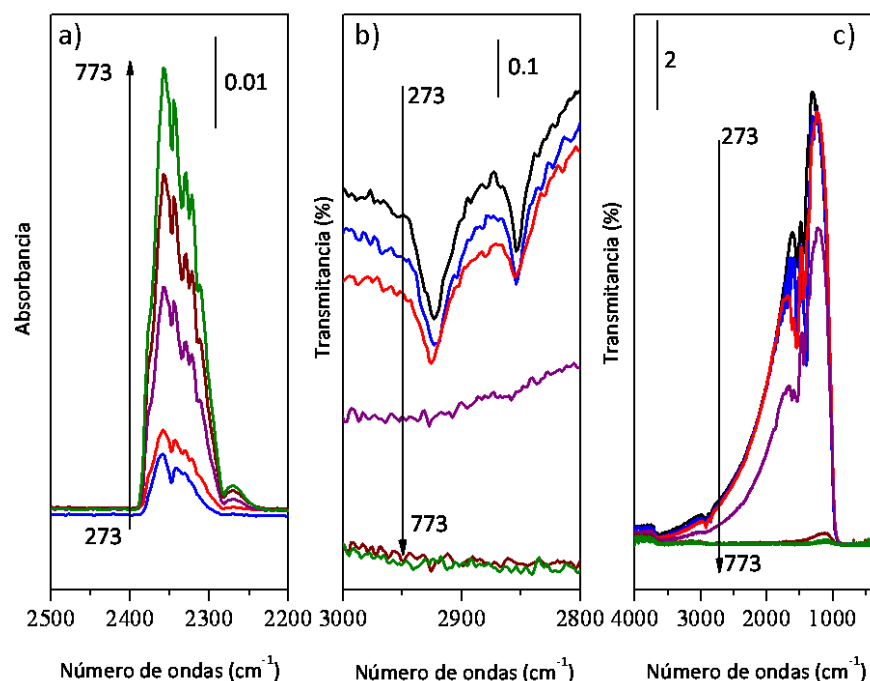


Figura 5.10. Espectro FTIR de las especies que aparecen durante el contacto del catalizador Ru/TiO₂ usado con O₂ a medida que se incrementa la temperatura: en la fase gas (a), y en la superficie (b, región 3000-2800 cm⁻¹) y (c).

Los resultados obtenidos en este capítulo sugieren que el mecanismo de desactivación de Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch es la formación y depósito de coque y especies hidrocarbonadas.

Después de la reducción del catalizador fresco (Episodio A), el Ru se acomoda en la estructura del TiO₂ formando centros muy activos en FTS en la interfase Ti-Ru. La consecuencia directa de esta interacción es la elevada actividad inicial y la rápida desactivación del catalizador debido a la formación de especies carbonosas que se depositan en estos centros. El

tratamiento térmico en H₂ gasifica parcialmente estas especies produciendo metano (se detectó en los espectros FTIR y en los análisis cromatográficos) pero la actividad inicial no se recuperó. El proceso de calcinación en aire (Episodio C) elimina completamente los compuestos de carbono (tal y como demostraron los espectros Raman) pero modifica la estructura del Ru, siendo ahora partículas esféricas depositadas en la superficie de todas las partículas del soporte y eliminándose cualquier tipo de interacción Ti–Ru.

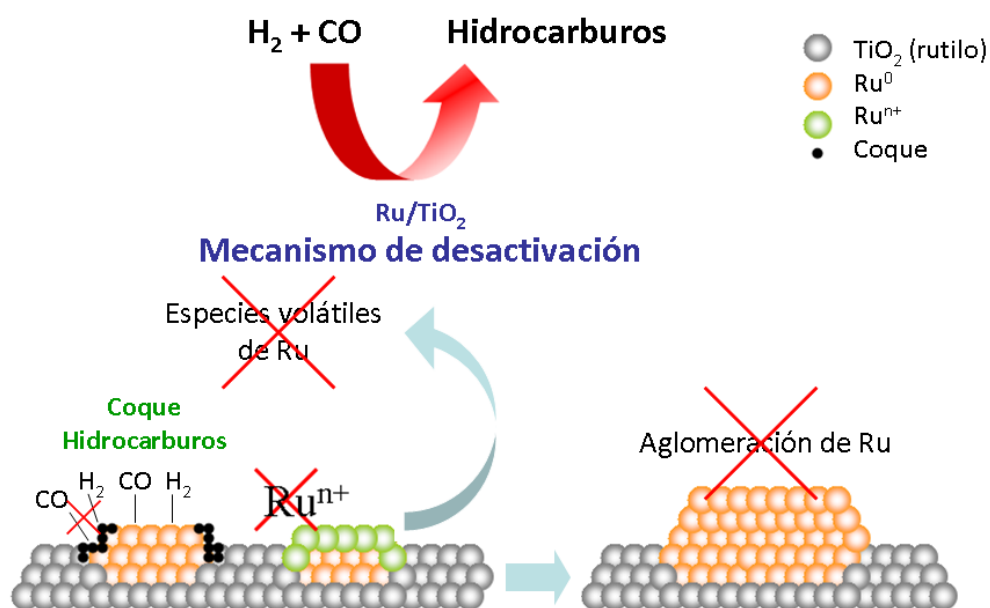


Figura 5.13. Esquema del mecanismo de desactivación del catalizador Ru/TiO₂ en la reacción de Fischer-Tropsch.

Por otro lado, en este Capítulo también se ha comprobado que no se forman especies de Ru catalíticamente inactivas (como óxido de Ru), compuestos volátiles de Ru o que las partículas de Ru no se aglomeran

durante la reacción de hidrogenación de CO. Estos procesos no influyen en la desactivación del catalizador Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch.

5.4. Conclusiones

- La formación de depósitos carbonosos (coque e hidrocarburos) en la superficie del catalizador es el principal mecanismo de desactivación en FTS cuando se usan catalizadores de Ru/TiO₂. Estos depósitos impiden la adsorción de los reactivos, CO e H₂.

- Durante la reacción, el Ru no sufre ningún cambio morfológico (no hay aglomeración), no se producen especies volátiles de Ru (óxidos y/o carbonilos de Ru) y no se produce la oxidación del Ru. Por tanto, estos mecanismos de desactivación quedarían excluidos como mecanismo de desactivación del catalizador Ru/TiO₂ en las condiciones de reacción usadas.

- El tratamiento térmico con aire o H₂ no consigue recuperar la actividad catalítica inicial del catalizador Ru/TiO₂.

- El tratamiento en atmósfera de H₂ mejora ligeramente la actividad ya que se produce la gasificación parcial de los depósitos carbonosos superficiales, permitiendo la llegada de los reactivos a los centros activos. En cambio, después del periodo inicial de recuperación de la actividad, la desactivación del catalizador continúa.

- La calcinación en aire elimina las especies orgánicas que se depositan en la superficie del catalizador pero modifica la morfología del Ru

formando partículas aisladas más grandes y destruyendo cualquier tipo de interacción entre Ti y Ru, disminuyendo así la actividad catalítica.

Capítulo 6

Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis

Chapter 6

Catalytic effects of Ru particle size on Fischer-Tropsch synthesis

6.1.	Introduction	199
6.2.	Catalysts preparation	203
6.3.	Catalytic activity tests (Steady-state isotopic transient kinetic analysis, SSITKA)	203
6.3.1.	SSITKA data treatment	206
6.3.2.	Results and discussion	208
6.4.	Conclusions	224

6

Catalytic effects of Ru particle size on Fischer-Tropsch synthesis

6.1. Introduction.

Metal catalyzed reactions are conducted on surface atoms; therefore, a higher weight-normalized activity is obtained by increasing the surface-to-volume ratio, which is usually achieved by decreasing the metal particle size [175]. When the surface-specific activity is metal particle size independent, *i.e.*, the surface-specific activity (*turnover frequency, TOF*) is constant; the increase in weight-based activity is linear to the increase in metal surface area. However, below a critical particle size, depending on the type of metal and reaction, the surface structure of these small

particles changes, which might affect the surface-specific activity [108]. Figure 6.1 shows the different types of structure sensitivity of catalytic reactions.

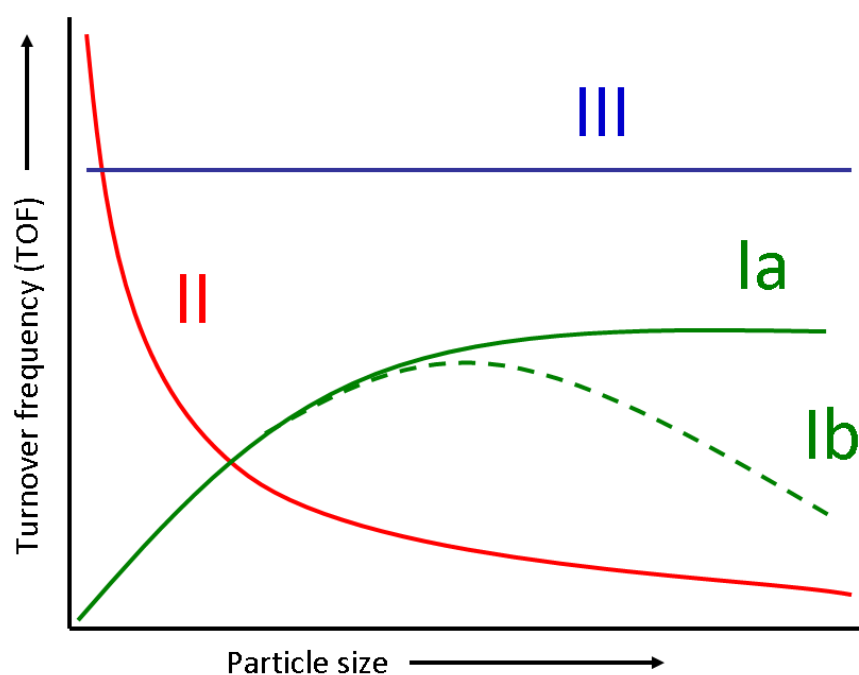


Figure 6.1. Structure sensitivity catalytic reactions [108].

The first class (Ia and Ib) of structure sensitivity shows a decrease in TOF values with decreasing particle size. This effect is often encountered in hydrogenation reactions of different substrates, such as CO [72, 73, 82, 109, 110], NO [176], O₂ [177], and N₂ [178, 179], where the activation of a π -bond is involved. The second class of structure sensitivity displays the opposite behavior. Surface-normalized activity increases with decreasing

metal particle size. This type of behaviour has been shown for σ -bond cleavage reactions, such as hydrogenolysis reactions of glycerol or cyclopropane [180-182]. The third class shows an activity independent on metal particle size, and has been found for ethylene hydrogenation reactions [183].

As mentioned above, reactions involving CO dissociation steps are known to be mostly structure-sensitive, that is, rates depend on catalyst particle size; at least, it does within a certain range [46, 108]. Contradictory results concerning the effects of Co clusters size on FTS have been reported previously, although a number of recent studies have found that Co size indeed possesses a significant influence on measured rates. Thus, Bezemer *et al.* [109] investigated Co particles of different size (2.6–27 nm) as catalysts for FTS at low (100 kPa) and high pressure (3.5 MPa), and concluded that turnover frequencies of CO consumption (TOF_{CO}) did not depend on Co particle size when metallic clusters were larger than 6–8 nm. In contrast, normalized rates decreased significantly for smaller Co clusters. Later, with the aim of clarifying the origin of these Co size effects, steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) was carried out in order to determine surface residence times and coverages of the reaction intermediates [72]. A higher surface coverage of irreversibly bonded CO was found for smaller Co particles, which was ascribed to a larger fraction of under-coordinated surface sites. It was proposed that the decrease in normalized rates for small Co clusters was caused by a combination of two effects: blocking of edge/corners sites by strongly adsorbed CO species,

and a lower intrinsic activity at the terraces. SSITKA analysis has confirmed the presence of very strongly bonded carbon and oxygen surface species on the smaller Co particles that act as site blocking species in FTS reactions [110]. Recently, Prieto *et al.* [73] have reported an optimum FTS activity with zeolite-supported Co clusters of 10 nm; larger clusters (up to 141 nm) do not exhibit different intrinsic activities, while smaller particles are less active because of the formation of partially oxidized Co species ($\text{Co}^{\delta+}$) at the Co-support interface.

Analogous and detailed investigations on the catalytic effects of Ru particle size in FTS are scarce, even though Ru catalysts exhibit the highest reported rates in CO hydrogenation reactions. Some authors have suggested that Ru particle size plays a key role in the performance of these catalysts in FTS [82, 111, 112]. For instance, an optimum size of ca. 7 nm in terms of both CO hydrogenation rate and heavy hydrocarbons productivity has been reported with Ru particles deposited on carbon nanotubes [82]. Other reports suggest, however, a lack of relationship between measured reaction rates and Ru clusters size [90], although this structure-insensitivity may be related to the fact that the data reported after 24 h can be misleading since the catalytic performance is no longer dominated by size effects.

Based on these previous considerations, this Chapter aims to explore the catalytic effects of Ru particle size in FTS. Steady-state isotopic transient kinetic analysis studies have been performed in order to unveil

the Ru size effect under differential (10 % CO conversion), H₂-rich feed (H₂/CO=10) and low pressure conditions (185 kPa total pressure).

6.2. Catalysts preparation.

In the previous chapters, the relevance of the interaction of Ru particles with the support material was discussed. Thus, the catalytic performance of Ru particles deposited on TiO₂ is higher compared to other supports. Since the main objective of this chapter is to describe the Ru size effect on FTS and to exclude others effects, such as metal-support interaction, the catalysts were synthesized using γ -Al₂O₃ as support. Thus, Ru supported on γ -Al₂O₃ (1.8 wt.% metal loading, 240 m² g⁻¹) was prepared by incipient wetness impregnation. Ru(NO)(NO₃)₃ (31.30 % Alfa Aesar) was dissolved in distilled H₂O and added dropwise to the support. The solid was then dried at room temperature for 12 h and labelled as Ru/Al₂O₃. Different aliquots (50 mg) were treated under H₂ flow (50 cm³ min⁻¹) at increasing temperatures (523–973 K) and times (1–3 h) in order to obtain Ru particles of different size. Catalysts are referred to as **xRu**, where **x** denotes the metallic particle size (nm) determined from H₂ chemisorption data (see details later).

6.3. Catalytic activity tests (Steady-state isotopic transient kinetic analysis, SSITKA).

The SSITKA experiments were carried out in the Department of Chemical Engineering of the Norwegian University of Science and

Technology (NTNU). Details of the apparatus are shown in Figure 6.2. Briefly, a quartz microreactor (4 mm inner diameter) was used; the dead volume of the reactor was minimized by filling the voids with quartz wool and a quartz rod (3 mm diameter). The isotopic switches were monitored with a Balzers QMG 422 quadrupole mass spectrometer (MS), and the catalytic activity was measured *on line* with a HP5890 gas chromatograph (GC) equipped with thermal conductivity and flame ionization detectors to determine the concentrations of C₁–C₇ hydrocarbons, CO, H₂, and Ar.

Reactant gas flows and pressures were regulated with Bronkhorst Hi-Tec mass flow controllers (MFC) and pressure controllers (PC). The switching valve is a Valco 2-position air actuator with a digital valve interface, with a valve transit time of 20 ms. The following *m/z* fragments were followed with the mass spectrometer: H₂ (2), ¹²CH₄ (15), ¹³CH₄ (17), ¹²CO (28), ¹³CO (29), Ar (40) and Kr (84).

For the SSITKA experiments, *ca.* 50 mg of sieved catalyst (53–90 μm pellet size) were mixed with SiC (200 mg; 53–90 μm pellet size). The sample was pretreated in H₂ flow (10 cm³ min⁻¹) at different temperatures and times; depending on the final particle size aimed, followed by cooling to 373 K. The feed was then switched to ¹²CO/Ar mixture (35 cm³ min⁻¹, 8 kPa CO, 177 kPa inert).

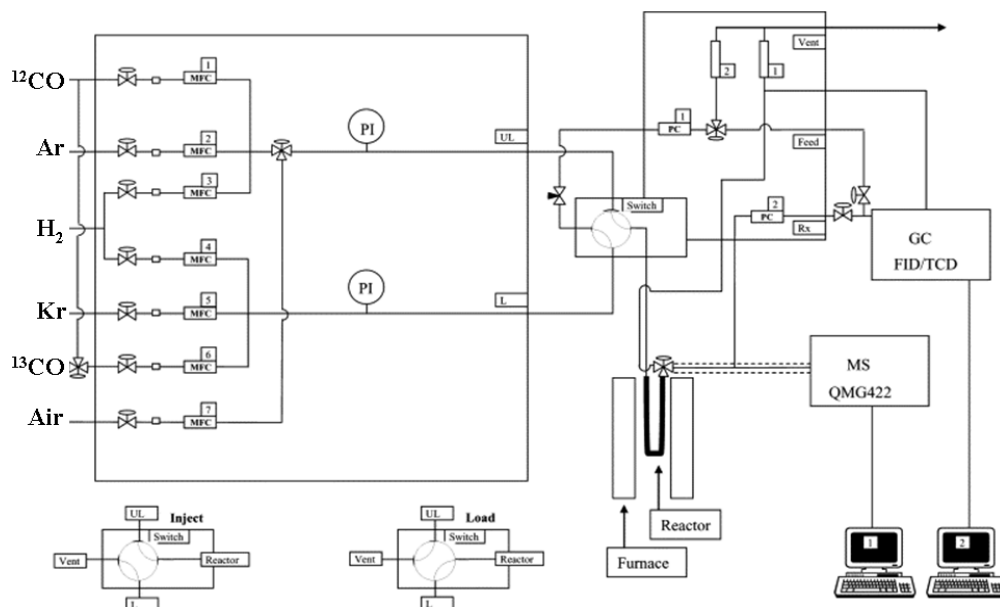


Figure 6.2. Schematic representation of the SSITKA apparatus.

CO adsorption at 373 K was determined by switching the $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ mixture to $^{13}\text{CO}/\text{Kr}$ at identical composition and flow rate (this experiment is denoted as S1). Steady state was reached after 3 min. Subsequently, the feed was switched back to the $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ mixture, and H_2 ($15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) was added before recording further experiments. CO adsorption in the presence of H_2 was determined by switching the feed from $\text{H}_2/^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ to $\text{H}_2/^{13}\text{CO}/\text{Kr}$ ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 5.5 kPa CO, 55 kPa H_2 , 124.5 kPa inert) at 373 K (this experiment is denoted as S2) and 523 K (this experiment is denoted as S3). In order to study the catalyst in its most pristine state, the switch from $\text{H}_2/^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ to $\text{H}_2/^{13}\text{CO}/\text{Kr}$ was carried out 5 min after the onset of the reaction. CO conversion was maintained below 10 %.

6.3.1. Data treatment.

Shannon *et al.* [184] have discussed thoroughly the theoretical aspects of SSITKA technique and data treatment. Briefly, the apparent rate constant (k) is given by the reciprocal of the average residence time for the active surface intermediates, assuming a first-order reaction with no readsorption:

$$k = \tau^{-1} = TOF \times \theta^{-1} \quad (\text{Equation 6.1})$$

where τ is the average residence time of the surface intermediates, TOF is the turnover frequency, and θ denotes the surface coverage. The average residence time is calculated from the area under the normalized transient curve, $F_i(t)$ (Figure 6.3).

$$\tau_i = \int_0^{\infty} F_i(t) dt \dots \quad (\text{Equation 6.2})$$

The measured average residence times are corrected for gas phase hold-up by using the inert switching (Ar to Kr).

Due to the delay of product transient as a consequence of the adsorption and desorption of CO on the surface, the average residence time of the intermediates leading to methane (τ_{CH_x}) is corrected by taking into account this chromatographic effect for CO [185]:

$$\tau_{CH_x,corr} = \tau_{CH_x,meas} - 0.5 \tau_{CO} \quad (\text{Equation 6.3})$$

The number of adsorbed species (N_i) is calculated from the mean residence time and exit flow (EF) of the species i ($i = \text{CH}_x, \text{CO}$):

$$N_i = \tau_i \times EF_{i,\text{exit}} \quad (\text{Equation 6.4})$$

Turnover frequencies are calculated based on the number of active sites as determined by H_2 chemisorption.

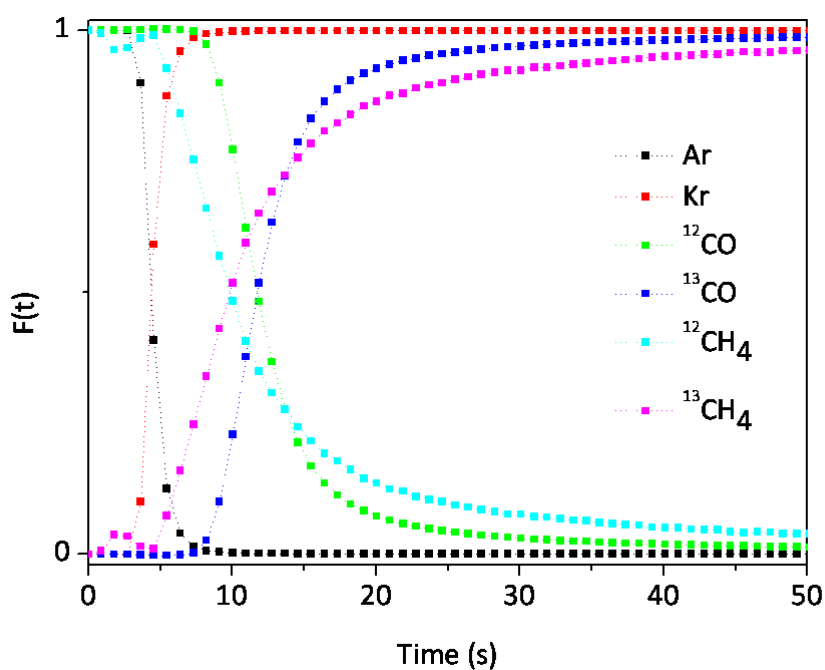


Figure 6.3. Transients from $\text{H}_2/^{12}\text{CO}/\text{inert}$ to $\text{H}_2/^{13}\text{CO}/\text{inert}$ switch (523 K, 5.5 kPa CO, 55 kPa H_2 , 124.5 kPa inert) obtained with 4Ru (Ru/ Al_2O_3 pretreated in H_2 at 523 K for 1 h).

6.3.2. Results and discussion.

The Ru content of the fresh Ru/Al₂O₃ samples is 1.8 wt.%, as determined by TXRF. The H₂-TPR profile of the fresh sample (see Figure 6.4) records a single symmetric peak centred at 483 K that suggests an uniform distribution of the ruthenium oxide particles on the support [137]. Formation of RuO_x-Al₂O₃ mixed oxide can be discarded because of the absence of further H₂ consumption features [186]. This is not unexpected because noble metal nanoparticles deposited on γ -Al₂O₃ require higher temperatures and oxidizing atmospheres to form mixed oxides [187]. Based on the temperature of the maximum H₂ consumption, the minimum temperature for the thermal treatments was set at 523 K to ensure total reduction of ruthenium oxides.

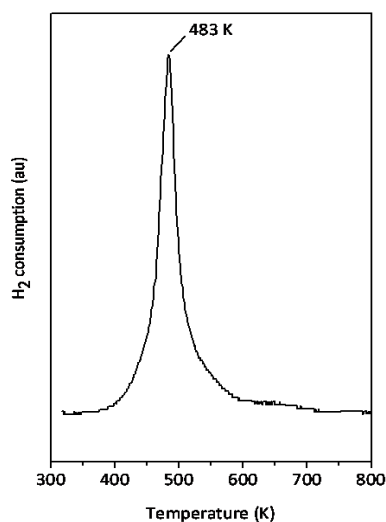


Figure 6.4. H₂-TPR profile of the Ru/ γ -Al₂O₃ sample.

Ru mean particle sizes were determined by H₂ chemisorption and corroborated by HAADF-STEM for selected samples. Table 6.1 shows Ru

particle sizes determined from H_2 chemisorption data obtained from the $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample treated in H_2 at increasing temperatures and times. As expected, the size of the Ru particles increases with the severity of the thermal treatment [178, 188]. Thus, Ru particles of 4 nm were obtained after the thermal treatment in H_2 at 523 K for 1 h, increasing up to 23 nm after treatment at 923 K for 3 h. No significant changes in Ru particle size were observed in the 523–773 K temperature range (Figure 6.5).

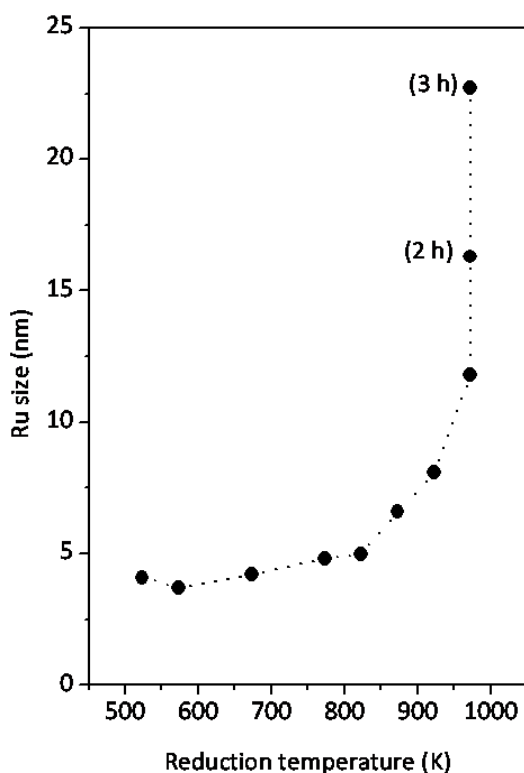
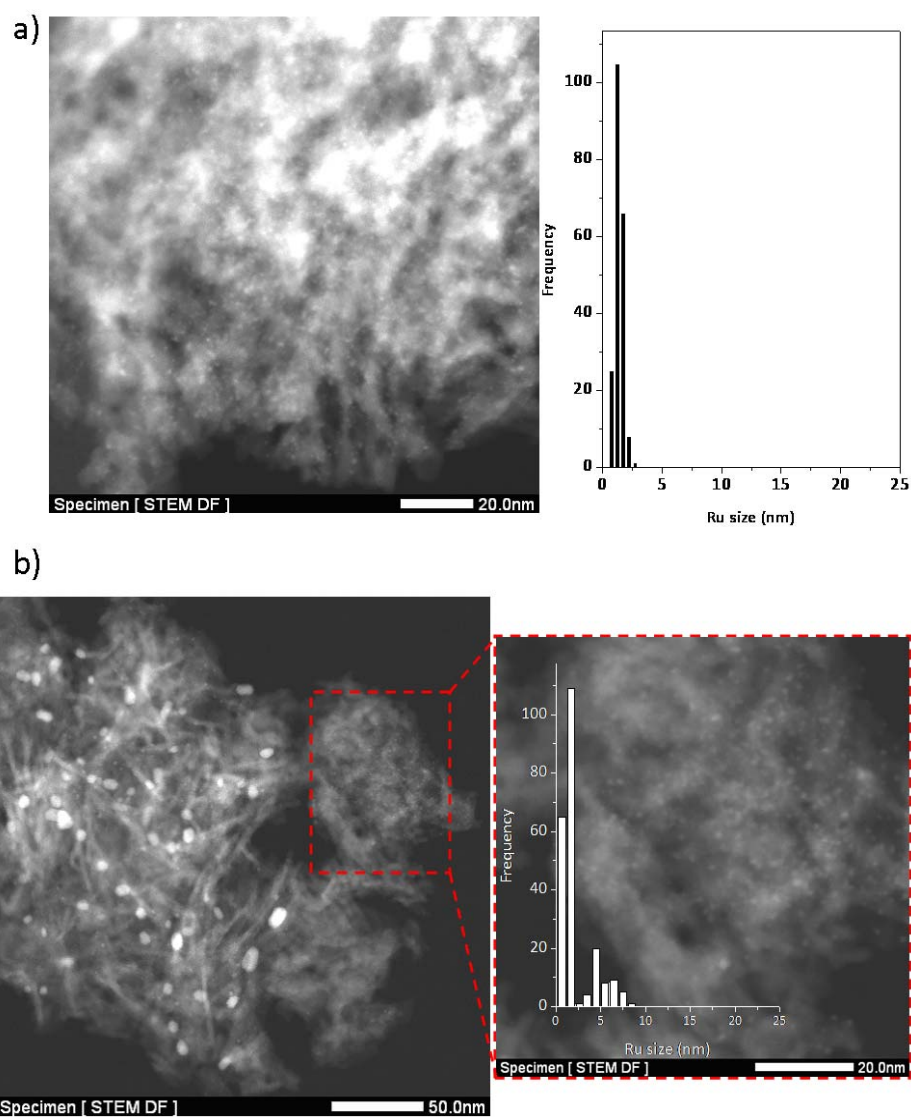


Figure 6.5. Influence of the H_2 treatment temperature on the measured Ru particle size with reduction temperature. 16Ru and 23Ru samples were obtained by treating the fresh sample for 2 and 3 h, respectively.

Representative HAADF-STEM images of selected Ru/Al₂O₃ solids treated at different temperatures along with the histograms of particle size distributions are shown in Figure 6.6.



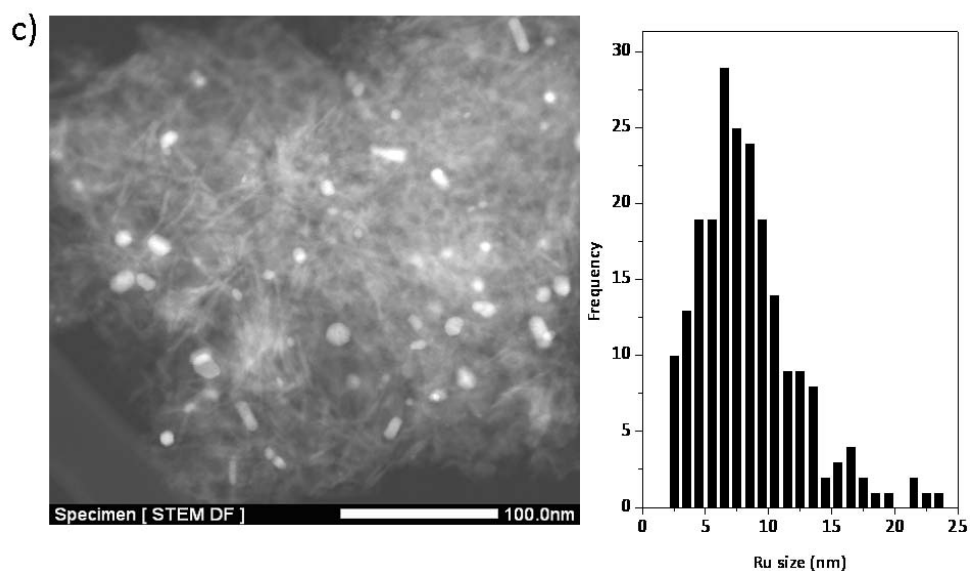


Figure 6.6. HAADF-STEM images and histograms of particle size distributions of the samples 4Ru (a), 8Ru (b) and 12Ru (c). A magnification of a region with the smaller Ru particles in 8Ru image is also shown.

The HAADF-STEM images of 4Ru shows a homogeneous distribution of Ru particles (2.0 ± 0.3 nm; Figure 6.6a). As the severity of the reduction process is increased, the Ru particles tend to sinter, yielding oval-shaped Ru agglomerates (Figures 6.6b and 6.6c). A closer inspection of the micrographs of the sample treated at 923 K (8Ru, Figure 6.6b) reveals the presence of non-aggregated small Ru particles of ~ 2 nm along with larger Ru particles (3–10 nm). Consequently, the histogram shows a bi-modal particle size distribution; the smaller particles ~ 2 nm are those that do not agglomerate during the thermal treatment, whereas the larger particles account to the sintering of smaller Ru particles. A single average particle size of Ru was calculated from the bi-modal distribution by using the

approximation of Borodziński *et al.* [126] for a collection of particles of identical shape but of different sizes.

Mean Ru particle sizes calculated from H₂ chemisorption data and HAADF-STEM images are compared in Table 6.1. Results derived from both techniques are in good agreement, especially for the samples with larger particles, and reveal that the Ru particle size increases with the severity of the thermal treatment.

Table 6.1. Thermal treatment protocols and size of Ru particles determined from H₂ chemisorption data and HAADF-STEM images.

Sample	H₂ treatment		Dispersion (%)^a	Particle size (nm)		Exposed Ru (mmol g_{cat}⁻¹)^a
	T (K)	t (h)		H₂-chem.	HAADF-STEM	
4Ru	523	1	32	4	2.0 ± 0.3	0.047
5Ru	773	1	27	5	-	0.040
7Ru	873	1	20	7	-	0.030
8Ru	923	1	16	8	6.0 ± 1.9	0.024
12Ru	973	1	11	12	12.0 ± 4.0	0.016
16Ru	973	2	8	16	-	0.012
23Ru	973	3	6	23	-	0.009

^aDetermined from H₂ chemisorption

Figure 6.7 shows the transients corresponding to the CO/inert switch at 373 K (experiment S1) with the 4Ru sample. The H₂/CO/inert switch at 373 K (experiment S2) shows a similar transient behaviour (not shown). A remarkable difference between the inert and the CO transients due to the reversible adsorption of CO on Ru catalysts is observed [189].

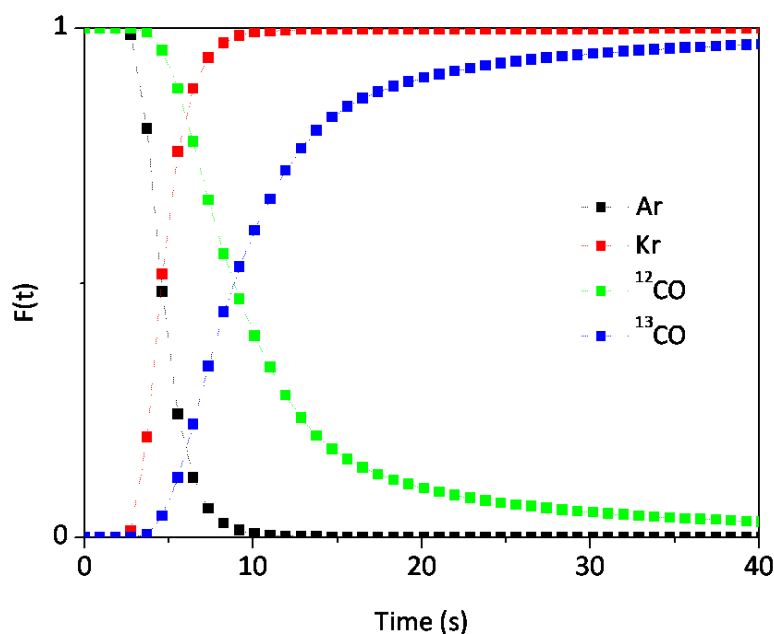


Figure 6.7. Transients from $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ to $^{13}\text{CO}/\text{Kr}$ switch (373 K; 8 kPa CO, 177 kPa inert) obtained with the catalyst 4Ru (Ru/Al₂O₃ pretreated in H₂ at 523 K for 1 h).

Table 6.2 reports the ratio of the CO adsorbed (calculated from the residence time) during the transient from ^{12}CO to ^{13}CO at 373 K in the absence and in the presence of H₂ (CO_{S1} and CO_{S2}, respectively). This ratio is close to 1, which means that the amount of CO adsorbed on the catalyst surface is similar in both cases, *i.e.*, the amount of adsorbed CO seems not to be influenced by the presence of H₂. This observation implies that the average surface residence time and the surface concentration of reversibly adsorbed CO on Ru remains constant, notwithstanding the H₂ pressure range [186, 190]. This strongly suggests that adsorbed CO is likely the most abundant species on Ru surfaces under these conditions, as already demonstrated by rigorous kinetic studies with Fe- and Co-based catalysts

[42, 113]. This is also consistent with theoretical reports showing that the enthalpy of CO adsorption ($-\Delta H_{\text{ads}}$) on Ru catalysts is significantly higher than that corresponding to H_2 [191].

Table 6.2. Summary of CO adsorption and average residence time of surface species (CO and CH_x) obtained from SSITKA experiments.

<i>Ru size</i> (nm) ^a	$\text{CO}_{\text{S1}}/\text{CO}_{\text{S2}}$ ^b	τ_{CO} (s) ^c	τ_{CH_x} (s) ^c	$\text{CO}_{\text{S1}}/\text{CO}_{\text{S3}}$ ^d	θ_{CH_x} ^e
4	1.0	9.3	5.4	1.2	0.09
5	1.1	8.1	4.8	1.2	0.12
7	0.9	8.3	5.4	1.3	0.19
8	1.2	8.4	5.4	1.3	0.20
12	1.1	7.0	5.0	1.0	0.33
16	1.0	7.1	4.8	1.0	0.34
23	1.1	7.7	5.7	1.0	0.34

^aBased upon H_2 chemisorption data.

^bRatio of the amount of CO adsorbed at 373 K obtained from the transients S1 and S2. The surface residence times are not shown.

^c τ_i : Residence time of CO and CH_x intermediates obtained at 523 K (transient S3).

^dRatio the amount of CO adsorbed during FTS at 523 K (S3) and the CO adsorbed during the transient S1.

^e θ_{CH_x} : surface coverage of CH_x intermediates.

Figure 6.3 shows the transient behaviour of the $\text{H}_2/\text{CO}/\text{inert}$ switch (experiment S3) performed after 5 min on stream with the 4Ru sample. Similar transients were obtained with the catalysts pretreated at increasing temperatures (523–973 K) and times (1–3 h). The calculated residence times of surface CO (τ_{CO}) and CH_x (τ_{CH_x}) species for all Al_2O_3 -supported Ru catalysts are reported in Table 6.2. CO residence time increases with decreasing Ru particle size in the range 4–10 nm. A different trend was reported, however, for CO adsorption on Co particles of similar size [72], in which CO residence time decreased with decreasing Co particles below 6–8

nm. Our results suggest a stronger CO adsorption on the smaller Ru particles (compared with the larger ones). Admittedly, the increasing CO residence time could be also justified by a higher amount of adsorption sites on the smaller particles. On the contrary, the residence time of surface CH_x species seems to be independent of Ru particle size, at least within the range of sizes studied here (4–23 nm). A different trend has been reported for Co-based catalysts, for which the residence time of surface CH_x species increases as Co particle size decreases below 6 nm [72]. Such different performance may account for the higher ability of Ru clusters to catalyze the FTS reaction [12]. Since Ru particles are more active than Co ones, we anticipate that the dependence of τ_{CH_x} with Ru cluster size would be observable for Ru particles smaller than 6 nm.

The ratio of the CO adsorbed during FTS (experiment S3; 523 K, 5.5 kPa CO, 55 kPa H_2 , 124.5 kPa inert) and during CO adsorption at 373 K (experiment S2; 8 kPa CO, 177 kPa inert) is shown in Table 6.2. Similar values of adsorbed CO are found in both cases, suggesting that neither adsorption temperature nor CO partial pressure have a relevant impact on CO adsorption, in agreement with previous literature (Ru/ SiO_2 , 513–543 K) [186].

The surface coverage of CH_x intermediates was calculated from Equation 6.1; surface residence times are reported in Table 6.2, assuming a 1:1 ratio of CH_x to the Ru surface atoms [72]. Figure 6.8 shows the variation of the CH_x surface coverage with the size of Ru particles.

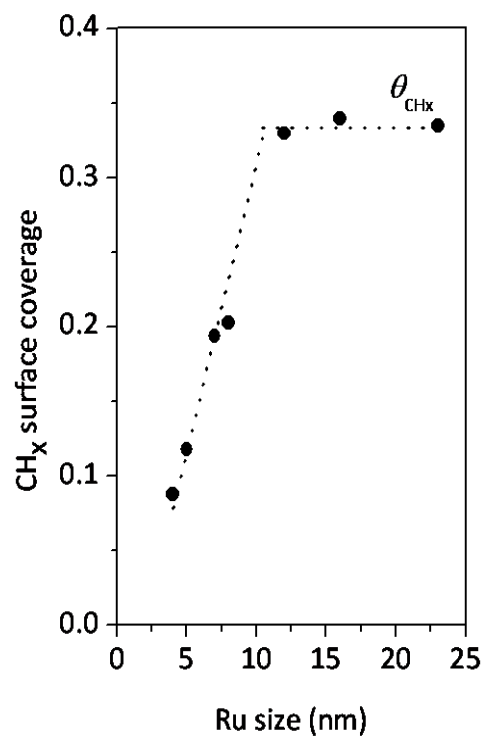


Figure 6.8. Effects of Ru particle size on the surface coverage of reaction intermediates. Reaction conditions: 523 K; 5.5 kPa CO, 55 kPa H₂, 124.5 kPa inert.

The surface coverage of CH_x intermediates decreases for Ru particles size below 10 nm, while the values obtained with Ru particles larger than 10 nm remain almost constant.

Figure 6.9 shows the normalized FTS rates (5–10 % CO conversion, 523 K, 5.5 kPa CO, 55 kPa H₂, 124.5 kPa inert) measured with Ru/Al₂O₃ catalysts displaying different metallic clusters size.

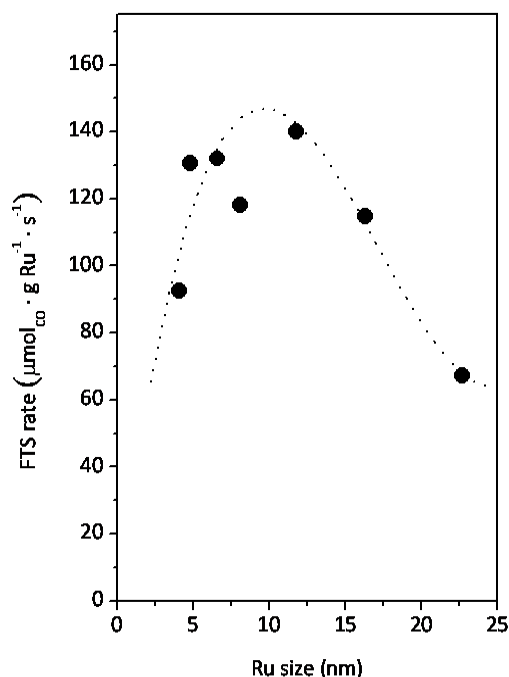


Figure 6.9. Normalized FTS rates (5–10 % CO conversion, 523 K; 5.5 kPa CO, 55 kPa H₂, 124.5 kPa inert) as a function of Ru particle size.

Maximum rates are obtained for Ru particles of ~10 nm. In contrast, products selectivity is not significantly affected by Ru cluster size (4–23 nm; Figure 6.10). The high selectivity to methane (C₁) and the relatively low selectivity to C₃₊ hydrocarbons accounts for the high H₂-to-CO ratio used in our investigations (H₂/CO=10). This ratio is chosen in order to minimize catalyst deactivation problems caused by carbon deposition phenomena [190]. Bell *et al.* [111] also reported that neither the probability for chain growth nor the olefin-to-paraffin ratio is affected when Ru dispersion is <0.7, and only a minor decrease in the chain growth probability is observed at higher dispersions. Although dispersion values and reaction conditions

reported in [111] are slightly different than those used here, the fact that product selectivity is not severely affected by Ru size is common in both works.

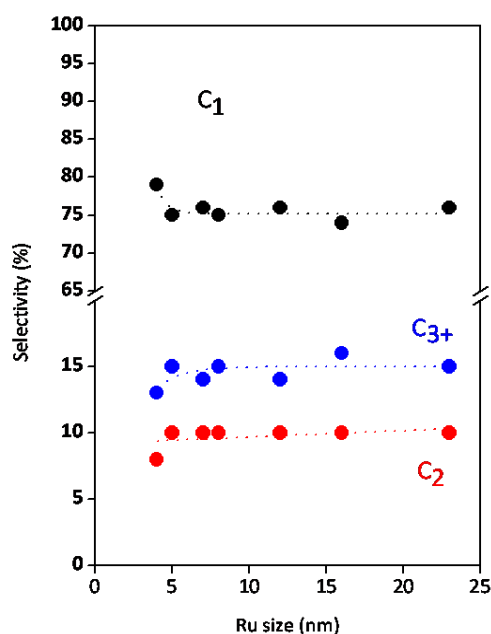


Figure 6.10. Effects of Ru cluster size on FTS selectivity. Reaction conditions: 523 K; 5.5 kPa CO, 55 kPa H₂, 124.5 kPa inert.

Table 6.3 reports turnover frequencies measured with the Ru catalysts in terms of CO conversion (TOF_{CO}) and CH₄ formation (TOF_{CH₄}) rates. Both TOF_{CO} and TOF_{CH₄} increase linearly with Ru particles below 10 nm; but remain essentially unchanged for larger particles (10–23 nm; Figure 6.11). That is, FTS on Ru is structure-sensitive when Ru clusters are smaller than 10 nm, but structure-insensitive for larger aggregates.

Table 6.3. Turnover frequencies measured for CO consumption (TOF_{CO}) and CH_4 formation (TOF_{CH_4}) rates during FTS (523 K; 5.5 kPa CO, 55 kPa H_2 , 124.5 kPa inert).

<i>Ru size (nm)</i>	<i>TOF_{CO} (10^{-3} s^{-1})^a</i>	<i>TOF_{CH_4} (10^{-3} s^{-1})^a</i>
4	29	23
5	49	36
7	67	51
8	74	56
12	129	97
16	145	107
23	114	86

^aBased on H_2 chemisorption

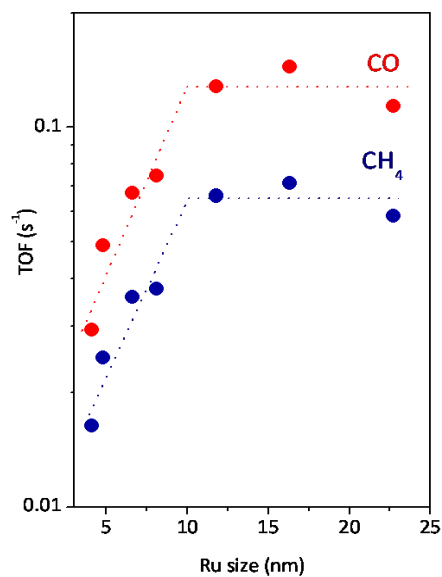


Figure 6.11. Effects of Ru cluster size on turnover frequencies for CO consumption and CH_4 formation rates (523 K; 5.5 kPa CO, 55 kPa H_2 , 124.5 kPa inert).

Our results are consistent with a recent report that shows that Ru clusters of about 7 nm lead to an optimized FTS catalytic activity [82].

Kellner *et al.* [111] reported that the specific activity for the synthesis of hydrocarbons from CO depended very much on Ru dispersion. Similar Ru sizes of 7 nm have been also found to yield maximum reaction rates in NH_3 decomposition with $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [178]. The notion of FTS being a structure sensitive reaction on Ru and Co challenges an early work of Iglesia *et al.* [90], which reported that the intrinsic activity of Ru surface atoms for the FTS is not influenced by metal dispersion. This discrepancy could account to features such as the effect of the support [165], since in the work of Iglesia *et al.* [90] several supports were used, and/or on how the FTS activity is measured. Our work is conducted at conversions $<10\%$ (differential reactor conditions), whereas higher CO conversions 45–60 % (integral reaction conditions) are reported in [90].

The number of investigations focused on the effect of Ru size in FTS reactions is very limited. In contrast, these effects have been widely studied for Co-based catalysts [72, 73, 109]. For instance, Prieto *et al.* [73] have reported that turnover frequency increases from 0.0012 to 0.0086 s^{-1} (10 wt.% Co/zeolite catalyst, 493 K, 0.6 MPa CO, 1.2 MPa H_2) as the Co particle size increases from 5.6 to 10.4 nm, remaining constant for larger particles. A similar behaviour was also found by other authors [72], who showed that TOF values measured with Co particles (1–22 wt.% Co/carbon nanofibers catalysts, 483 K, 6 kPa CO, 56 kPa H_2) increased in the range 2–6 nm, while remaining stable for larger Co particles. Recent investigation on model Co catalysts (1.5–7 wt.% Co/ SiO_2 , 513 K, 9.1 kPa CO, 30.3 kPa H_2) have also confirmed the higher turnover frequency values with Co clusters

up to 10 nm and stable values for larger aggregates [192]. Similarly, Fe-based catalysts also exhibited enhanced turnover frequencies from 0.06 to 0.187 s^{-1} (5 wt.% Fe/Al₂O₃, 573 K, 0.31 MPa CO, 0.62 kPa H₂) as Fe clusters increased from 2 to 6 nm, remaining constant for larger Fe particles [193].

These well-documented particle size effects on the activity of metal catalysts has been attributed to both electronic and/or geometric effects [194]. Thus, Herranz *et al.* [192] have recently proposed that the decreased ability of small Co clusters to dissociate H₂, evidenced from H₂/D₂ exchange experiments, may well explain their lower turnover frequencies for the FTS. Usually, step sites of metallic particles are more reactive than terraces and contribute in a higher extent to measured catalytic activities with metal nanoparticles [195]. Moreover, theoretical calculations have proved that N₂ dissociation during NH₃ synthesis with Ru catalysts occur predominantly (rates about 9 order of magnitude higher) on Ru(0001) steps rather than on terraces [196], and these higher rates have been attributed to a combination of electronic and geometrical effects. Jacobsen *et al.* [197] concluded that NH₃ synthesis over Ru catalysts is indeed a structure-sensitive reaction, the activity depending on the size and morphology of the crystals, which are also influenced by the chemical identity of the support material.

Some authors have suggested the stronger CO adsorption on the smaller metal particles as the explanation for their lower catalytic activity on the CO hydrogenation reaction [72, 110]. It has been reported that the particle site effect is caused by changes in the *d*-band local density of states

(LDOS) at the Fermi energy (E_F) at the steps of the metallic particles [195]. Since the chemical behaviour of transition metal surfaces depends on the d state [198, 199] and the local reactivity depends on the extent of the backbonding between d orbitals and the antibonding CO π^* orbital [200], the larger d -LDOS of the smaller particles causes a more pronounced degree of backbonding, hence, the strengthening of the Ru-C bond, the weakening of the C-O bond [201]. The direct consequence of this higher degree of backbonding is the formation of very strongly bonded carbon and oxygen surface species on the smallest particles that blocks the active sites [110]. In this line, den Breejen *et al.* [72] pointed out to an increased localization of the valence electrons in the surface Co atoms with low coordination number as the reason for the stronger or irreversible CO bonding, whose localization brings about the centre of the d -band to shift upward and a stronger binding of adsorbates (as CO and carbon and oxygen atoms) to the surface. The decrease in the Fermi energy with the decreasing metal particle size may explain the stronger adsorption of CO and dissociated C and O atoms in the smaller metallic particles.

In this work, SSITKA analyses have shown that the residence time of adsorbed CO (τ_{CO}) increases with decreasing Ru particle size (<10 nm), which may suggest that smaller particles exhibit more surface vacancies. The former hypothesis would imply that smaller particles should be more active for the FTS. We have observed, however, the opposite trend, and both reaction rate and TOF values for the FTS with the Ru/Al₂O₃ catalysts decreased as the Ru size goes below 10 nm. Altogether, these observations indicate the formation of stronger Ru-CO bonds in smaller Ru clusters. This

line of reasoning is in good agreement with the observation of higher amounts of irreversibly adsorbed CO on small Co particles [72]. The lower TOF value shown by these small Ru particles (<10 nm) may be then related to the strong adsorption of CO intermediates and concomitant blocking of active sites, which leads to lower measured turnover frequencies in the FTS reaction.

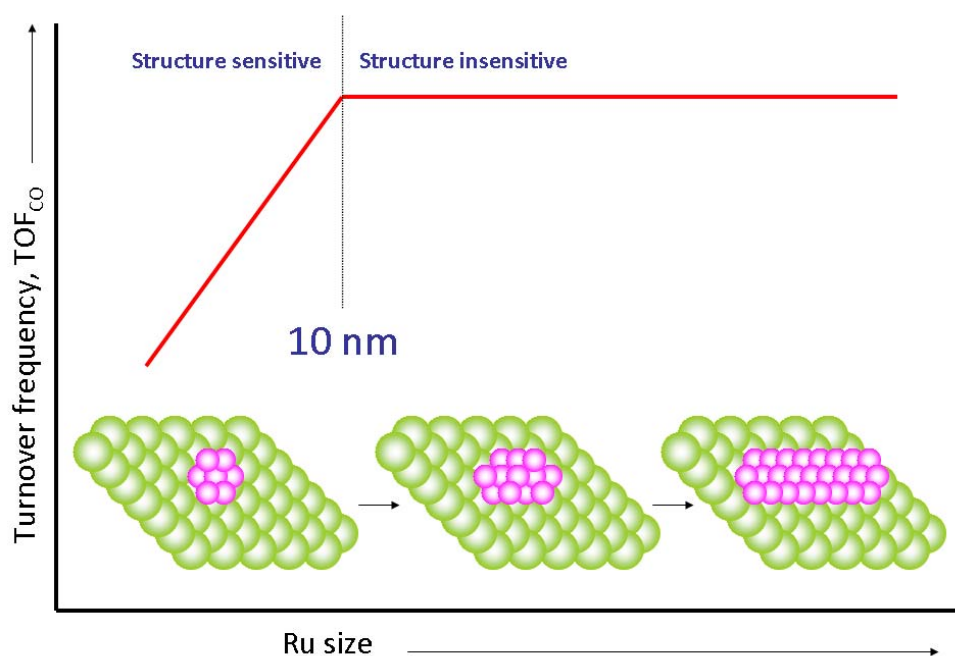


Figure 6.12. Graphical scheme of the structure-sensitivity of FTS with Ru/Al₂O₃ catalysts.

6.4. Conclusions.

- The FTS with Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts is a highly structure-sensitive reaction when Ru size is lower than 10 nm.
- The TOF_{CO} decreases as the particle size decreases below 10 nm. When Ru particle size is above 10 nm, TOF_{CO} is constant.
- The lower intrinsic activity shown by Ru clusters <10 nm may be related to the stronger CO adsorption and concomitant partial blocking of active sites.

Capítulo 7

Pretreatment effects on the catalytic properties of Ru/Al₂O₃ in Fischer- Tropsch synthesis

Chapter 7

Pretreatment effects on the catalytic properties of Ru/Al₂O₃ in Fischer-Tropsch synthesis

7.1.	Introduction	229
7.2.	Synthesis of catalysts	232
7.3.	Results	234
	7.3.1. Characterization	234
	7.3.2. Catalytic activity tests	246
7.4.	Discussion of the results	251
7.5.	Conclusions	259

7

Pretreatment effects on the catalytic properties of Ru/Al₂O₃ in Fischer-Tropsch synthesis

7.1. Introduction.

In the previous Chapter, we have demonstrated that the catalytic performance of Ru particles in the synthesis of hydrocarbons from CO/H₂ mixtures is dominated by Ru particle size. Thus, Ru particles between 8–10 nm show the maximum rate for hydrocarbon production. FTS is a structure-sensitive reaction when Ru particles are smaller than 10 nm. The FTS catalytic activity was measured at atmospheric pressure and H₂-rich

feed conditions (523 K, 5.5 kPa CO, 55 kPa H₂). The study of the effect of the Ru particle size under realistic FTS conditions is investigated next.

Typically, a preparation protocol of Ru-based catalysts consists in the impregnation of the support with a solution of the Ru precursor, to dry the solid and a subsequent thermal treatment with H₂ at low temperature (below 773 K) [80, 92, 170, 202]. Other authors treat the dried solid with air at high temperature (773 K) before the reduction treatment before the FTS reaction [10, 83, 115, 188]. Our previous experience suggest that when treated with air before reduction, Ru particles agglomerate whereas when treated with H₂, Ru particles remain dispersed over the surface of the inorganic support [165, 203]. Contrary, a recent report suggests that the thermal treatment with an inert, reducing or oxidative atmosphere of a Ru-based catalyst do not have any effect on the N₂O decomposition reaction [204]. It should be mention that before each treatment, the catalyst was submitted to an air calcination step. Probably, Ru particles agglomerated during the air calcination step and consequently the catalytic activity displayed in all cases was similar.

It is well known that the temperature of calcination plays a key role in the final size of the metallic nanoparticles. It has been reported that the increasing in the calcination temperature of Co-based catalysts leads to bigger particle sizes which lead to higher selectivity to the C₅₊ fraction [205]. As well, the effect of the calcination temperature under air atmosphere has been studied in Co-Ru-Zr/SiO₂ catalysts where the authors affirmed the existence of an optimum calcination temperature (573 K) to

maximize the performance on FTS [206].

Recently, a new thermal treatment protocol with a mixture of NO and an inert gas has been described for Co-based catalysts [207-210]. In these works, a higher degree of dispersion is achieved when the samples are treated under NO atmosphere compared with the air-treated samples.

Ru/Al₂O₃ catalysts with different Ru particle size were obtained by varying the thermal protocol when the Ru precursor is decomposed. It has been found in the literature that both the temperature and the atmosphere of the pretreatment have a direct influence on the final size of the metallic nanoparticles supported over inorganic materials [204-207, 210]. Lira *et al.* [205] found that when a Co-based catalyst is calcined at 473 K, the Co particle size obtained and determined by XRD is 13 nm. When calcined at 673 K, the Co particle size grew up to 16 nm. Although the difference between both size is negligible, the catalytic performance of these catalysts during Fischer-Tropsch synthesis varied, being the 16 nm Co catalysts more active. It should be indicated that due to the small difference between both particle sizes, the difference between the catalytic activity is also minimum. Komvokis *et al.* [204] found that the thermal treatment with an inert (He), oxidative (5% O₂/He) or reducing (5% H₂/He) atmosphere of Ru/Al₂O₃ catalyst had a minor effect on the Ru particle size, and consequently, on the activity and stability of this catalyst on the N₂O decomposition reaction. Nevertheless, before these treatments, they submitted the Ru/Al₂O₃ catalyst to a calcination step in air at 773 K for 4 h. We demonstrated in Chapter 4 that when Ru-based

catalysts are submitted to an air-calcination step, Ru agglomerates (except when TiO₂ P25 Degussa is used) [165]. Therefore, in order to check the effect of these pretreatments, they should have been carried out the different pretreatments without a previous air-calcination step, *i.e.* the different pretreatments should be carried out just after the impregnation of the metallic precursor. Recently, a novel calcination procedure with NO for obtaining highly dispersed Ni and Co-based catalysts has been described [207, 209, 210].

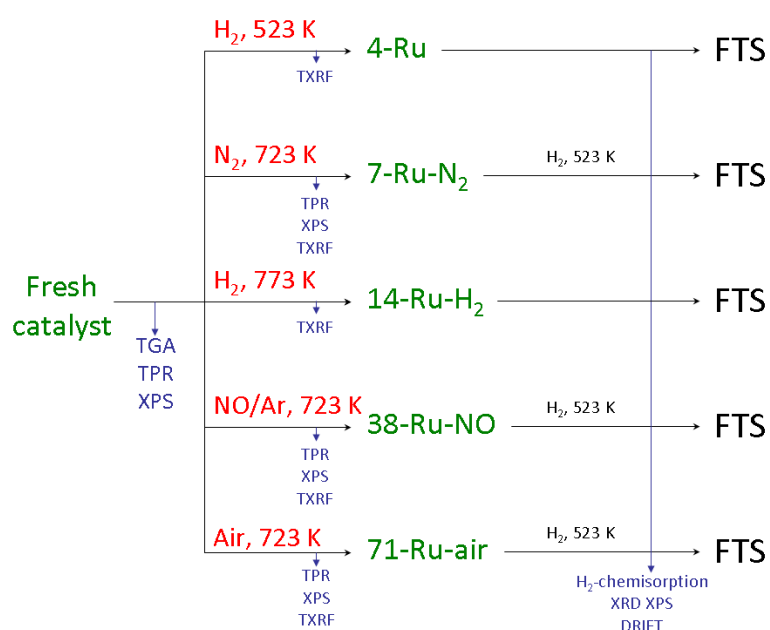
In this Chapter, we have determined the influence of the gas used during the thermal pretreatment of a fresh Ru/Al₂O₃ sample on its physico-chemical properties. Later, Fischer-Tropsch synthesis is studied under high pressure conditions (4.04 MPa total pressure) and at lower H₂/CO feed ratio (H₂/CO=2).

7.2. Synthesis of catalysts.

A catalyst was prepared using γ -Al₂O₃ ($\sim 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) as support and Ru(NO)(NO₃)₃ (31.30 % Alfa Aesar) as Ru precursor using the incipient wetness impregnation technique (described in previous chapters). Briefly, the Ru precursor was dissolved in the amount of distilled H₂O necessary up to achieve the incipient wetness (7 cm³ of distilled water for preparing 3 g of catalyst) and added dropwise directly to the alumina powder. Then, the solid was dried at room temperature overnight. This catalyst was denoted as **fresh catalyst**.

Later, different aliquots of the fresh catalyst were treated under different atmospheres (**air**, **H₂**, **N₂** and **NO/Ar**) with the aim of studying the effect of different pretreatments on the catalytic properties of the Ru/Al₂O₃ catalysts. The temperature of these treatments was selected taking into account the TGA profiles (see later).

Scheme 7.1 shows a summary of the synthesis of each catalytic precursor, the nomenclature, the pretreatment protocols, and the characterization techniques used in this study. The numeric prefix in the label of the catalyst is for the particle size (as determined from H₂ chemisorption). The suffix indicates the atmosphere for the thermal treatment.



Scheme 7.1. Preparation method, pretreatments, characterization techniques and nomenclature used in this section.

7.3. Results and discussion.

7.3.1. Characterization results.

Table 7.1 shows the nomenclature, the pretreatment followed, the Ru content, the dispersion and Ru particle size of the different catalysts.

Table 7.1. Nomenclature and physical properties of the catalytic precursors.

<i>Catalyst</i>	<i>Pretreatment</i>	<i>Ru (%)</i>	<i>D (%)</i>	<i>Size (nm)^b</i>
4-Ru	H ₂ 523 K	3.4	25	4
7-Ru-N ₂	N ₂ 723 K + H ₂ 523 K	3.4	14	7
14-Ru-H ₂	H ₂ 773 K	3.7	7	14
38-Ru-NO	NO/Ar 723 K + H ₂ 523 K	3.2	4	38
71-Ru-air	Air 723 K + H ₂ 523 K	3.6	1	71

^aBET surface area of alumina 238 m² g⁻¹.
^bBased on the H₂ chemisorption results.

Although the characterization details of all catalysts will be given later, Table 7.1 shows that the Ru content (measured by TXRF analysis) is not affected by the thermal pretreatment of the catalytic precursors, at least to a large extent. On the other hand, the Ru size was found to be strongly dependent on the atmosphere and temperature of the pretreatment.

The weight loss observed during the TGA analysis of the fresh sample under air, H₂ or N₂ is approximately 15 % of the initial mass in all cases. Figure 7.1 shows the differential of the TGA profiles (DTG) corresponding to the fresh sample.

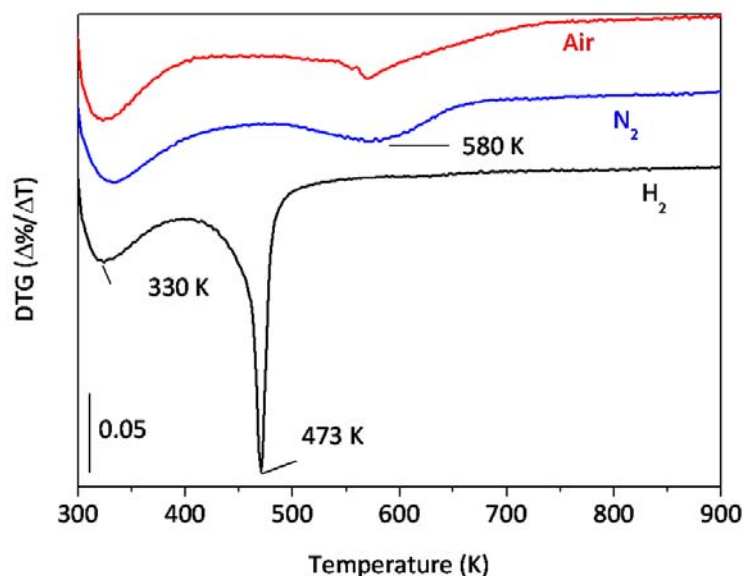


Figure 7.1. Differential thermogravimetric analysis of fresh sample under air, N₂ and H₂ atmosphere.

When air is used during the analysis, two main weight losses at 330 and 580 K are observed, attributed respectively to the removal of physisorbed H₂O and to decomposition of the Ru precursor [93]. When the sample is treated under N₂, the DTG profile is very similar to that obtained under air, with two weight losses at 330 and 580 K. However, when the samples are treated under H₂, the Ru precursor decomposes at lower temperatures (below 500 K).

Therefore, taking into account the temperature of the Ru precursor decomposition in each atmosphere, different aliquots of the fresh sample were submitted to different treatments:

- with H₂ at 523 K (4-Ru)

- with H_2 at 773 K (14-Ru- H_2)
- with N_2 at 723 K (7-Ru- N_2)
- with NO/Ar at 723 K (38-Ru-NO)
- with air at 723 K (71-Ru-air)

As evidenced by the H_2 -TPR profiles (Figure 7.2), the pretreatment protocol at high temperature under different atmospheres (N_2 , NO/Ar and air) has an important effect on the reducibility of the ruthenium oxides.

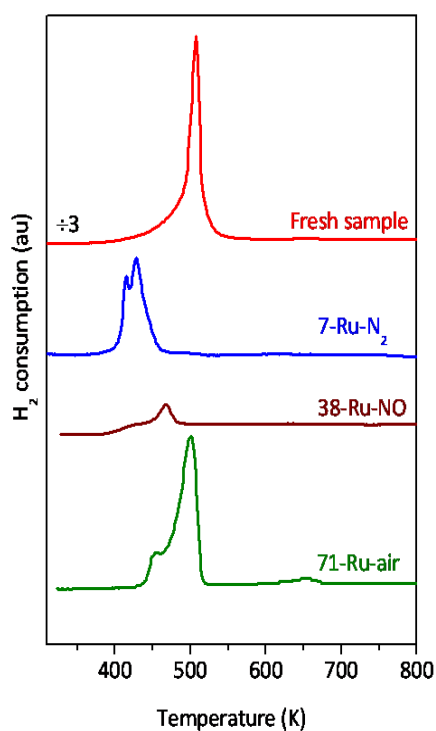


Figure 7.2. H_2 -TPR profiles of the fresh sample and the aliquots of the fresh samples treated at 723 K with N_2 , NO/Ar and air.

As mentioned in Chapter 6, the H₂-TPR profile of the fresh sample records a single symmetric peak centred at 510 K, suggesting an uniform distribution of the ruthenium oxide particles on the support [137]. Based on the temperature of the maximum H₂ consumption, the minimum temperature for the thermal treatment with H₂ was set at 523 K (4-Ru) to ensure total reduction of ruthenium oxides.

On the other hand, the sample 7-Ru-N₂ reduces at lower temperature and two peaks are observed at 415 and 427 K. The formation of different ruthenium species and/or oxidation states has been previously reported [137] but, as discussed in the Chapter 6 when HAADF-STEM images were described, this profile may also be indicative of the presence of a bimodal particle size distribution [203]. The same phenomenon can be observed for 38-Ru-NO and 71-Ru-air. Concerning the former sample it should be noted that the H₂-TPR profile reveals a very low H₂ consumption due to the reduction character of NO/Ar atmosphere [209, 210]. Therefore, based on the H₂-TPR profiles of these samples, the reduction temperature was also set at 523 K (7-Ru-N₂, 38-Ru-NO and 71-Ru-air).

Figure 7.3 shows the X-ray diffractograms of the reduced samples (see Scheme 7.1). As observed, any reflection due to crystalline phases of Ru was observed in the diffractograms of the samples 4-Ru, 7-Ru-N₂ and 14-Ru-H₂. The absence of reflections of Ru species in the X-ray diffractograms has been attributed in literature to high Ru dispersion levels [133], the presence of an amorphous Ru phase, and/or the low Ru loading [93]. The

only detected reflections are due to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS reference pattern 00-048-0367). Nevertheless, reflections of metallic Ru are observed in the X-ray diffractograms of 38-Ru-NO and 71-Ru-air samples (the main reflection of metallic Ru crystals is at $2\theta=44^\circ$, JCPDS reference pattern 00-006-0663). The presence of the reflections assigned to metallic Ru in these samples suggests that Ru agglomerates during the thermal treatment, forming Ru particles of larger size detectable by the XRD technique [178].

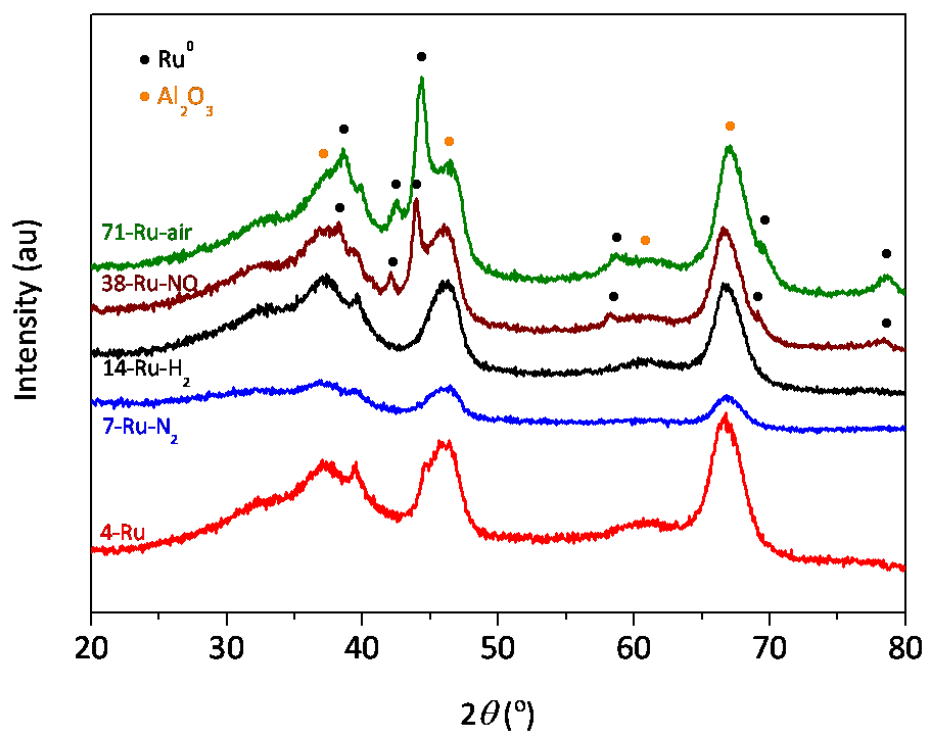


Figure 7.3. X-ray diffractograms of the reduced samples.

H_2 chemisorption experiments reveal that temperature and atmosphere identity used in the pretreatment step possess an important effect on the Ru^0 particle size. Metallic Ru dispersion and particle size are

summarized in Table 7.1. The small particle size is obtained when reducing the fresh sample at 523 K under a H₂ flow (4 nm). When the different aliquots of the fresh sample were treated under different atmospheres and temperatures, the Ru particles agglomerated leading to larger crystals. On one hand, the sample reduced in H₂ at 773 K (14-Ru-H₂) displayed a Ru⁰ size of 14 nm (the average Ru⁰ size when reduced at 523 K, the sample 4-Ru, is 4 nm). On the other hand, when the fresh sample is treated at 723 K under N₂ (7-Ru-N₂) or and NO/Ar flow (38-Ru-NO), the average Ru⁰ size increased from 4 nm to 7 and 38 nm respectively. The treatment with an air flow at 723 K (71-Ru-air) leads to a catalyst where Ru is sintered, obtaining an average size of the particles bigger than 70 nm [165].

Figure 7.4 shows the XPS spectra (Ru 3d_{5/2} region) of the samples before and after reduction step. The spectrum of the C 1s core level region has been subtracted in order to have a better visualization of the Ru3d spectra of Ru. In all unreduced samples, Ru is detected as oxidized species since binding energy (BE) value (between 281.7-283.4 eV) is higher than 281 eV [141], except in the case of the samples pretreated with NO/Ar (280.4 eV) and air at 723 K (280.5 eV). As mentioned above, the NO/Ar treatment is a reducing treatment and consequently, the low BE of Ru indicates the reduced state of Ru particles, or in a more reduced state since the H₂-TPR profile revealed the presence of Ru partially oxidized. On the other hand, the sample calcined under air atmosphere (71-Ru-air), the presence of a heterogeneous (wide range of Ru particle sizes) may justify the existence of two components, one at high BE (282.6 eV) assigned to Ru

oxidizes species of lower particle size and another component at lower BE (280.5 eV) due to the presence of crystals of RuO_2 of bigger size. When the samples are treated with H_2 at 523 K (and 773 K the sample 14-Ru- H_2), Ru is present in a reduced state, as deduced from the shifting to lower binding energies of the $\text{Ru}3d_{5/2}$ peak. The absence of any further peaks confirmed that Ru is fully reduced after the thermal treatment with H_2 . As well, it can be observed that the BE values of $\text{Ru}3d_{5/2}$ are quite different among the different samples which is related to different electronic states as a consequence of the different Ru particle sizes, since the BE shifts to lower values as the particles size is higher [211].

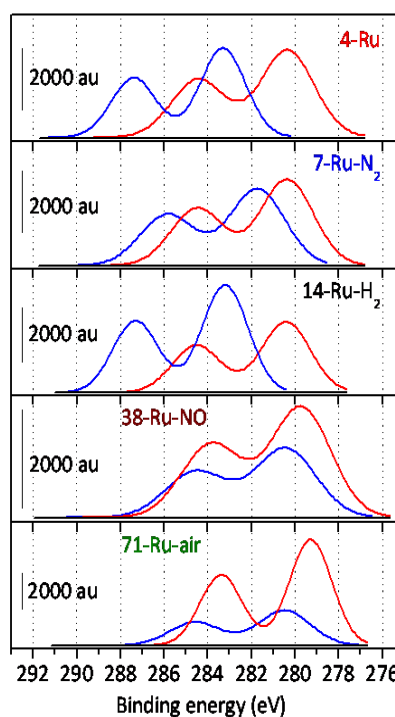


Figure 7.4. XPS spectra (Ru 3d_{5/2} region) of the unreduced (blue line) and reduced (red line) samples.

Table 7.2 shows the binding energies of the Ru species of the fresh and the reduced samples. As can be seen, the Ru/Al ratio is similar in all cases (0.02–0.03) except in the sample calcined in air at 723 K whose value is higher, 0.06. In principle, a higher Ru/Al ratio would suggest a higher degree of dispersion but another effect should be taken into account in this case since the aggressive treatment leads to a Ru agglomeration and enrichment over the γ -Al₂O₃ surface, resulting in a higher Ru/Al atomic ratio [165].

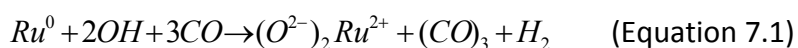
Table 7.2. Binding energies of the Ru3d5/2 region of the fresh and of the reduced samples and atomic surface ratios.

Sample	Fresh		Reduced		Ru/Al^a
	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	
4-Ru	283.4	2.7	280.3	2.9	0.03
7-Ru-N ₂	281.7	2.9	280.4	2.8	0.02
14-Ru-H ₂	-	-	280.4	2.6	0.02
38-Ru-NO	280.4	3.2	279.7	3.2	0.02
71-Ru-air	282.6		281.3		0.06
	280.5		279.3		

^aRelative abundante of the species.

Figure 7.5 shows the DRIFT spectra collected during CO adsorption at room temperature after reduction pretreatment and following evacuation with He. Hadjiivanov *et al.* [169] reported that after CO adsorption on supported Ru catalysts, three bands arise: 2156–2133 cm⁻¹ (high frequency 1, HF1), 2100–060 cm⁻¹ (high frequency 2, HF2) and 2040±40 cm⁻¹ (low frequency, LF). The latter frequency range is attributed to the CO linearly bounded to metallic Ru (Ru⁰-CO) and whose maximum depends strongly on the coverage, being red shifted (lower wavenumbers) as the coverage

decreases [159]. HF1 and HF2 bands characterize ionic carbonyls ($\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$), which also appear after CO adsorption on completely reduced samples. These bands characterize CO adsorbed on Ru species partially oxidized ($\text{Ru}^{\oplus+}$) as a consequence of the corrosive adsorption of CO including reaction with the surface hydroxyl groups of the support [152] (Equation 4.1 in Chapter 4).



Furthermore, the HF2 band is due to another type of carbonyls ($\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_2$), characterized by a pair of bands at $2092 - 2045 \text{ cm}^{-1}$ and $2038 - 1970 \text{ cm}^{-1}$.

As observed in Figure 7.5, different bands are observed in a wide range of frequencies, $2140\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$, as a consequence of the presence of different adsorption centres of CO present in the surface of the Ru particles after the adsorption of CO. While in the 38-Ru-NO and 71-Ru-air spectrum only three bands are observed at 2125 cm^{-1} , $2070\text{--}2065 \text{ cm}^{-1}$ and 1999 cm^{-1} , in the rest of the cases more bands are observed, which have been reported to be related to the presence of more adsorption sites on the smaller Ru particles [212]. As mentioned above, the bands at 2125 and $2070\text{--}2065 \text{ cm}^{-1}$ are assigned to a CO species adsorbed over Ru centres partially oxidized as a consequence of the corrosive adsorption of CO over Ru (see Equation 7.1). The band at 1999 cm^{-1} is assigned to a CO linearly adsorbed over metallic Ru ($\text{Ru}^0\text{-CO}$).

The samples with lower Ru size (4-Ru, 7-Ru-N₂ and 14-Ru-H₂) display a different IR spectrum since the intensity of the bands appearing in the LF and HF2 region is higher compared with the intensity of the bands appeared with the 38-Ru-NO and 71-Ru-air samples. Moreover, the band in the LF region is formed by a complex sum of bands. It has been reported that when CO is adsorbed over Ru/Al₂O₃ sample, if metal particles are large, only one band assigned to CO adsorbed on low index planes of the Ru appears. Contrary, when Ru is highly dispersed over the Al₂O₃, more bands appear in the LF region as a consequence of the CO adsorption on low coordination edge and corner metal atoms of small Ru particles [212].

On the other hand, bands in the HF1 region also appear suggesting that the appearance of this band is not affected by the Ru particle size. There is not a direct correlation between the Ru particle size and the position of this band.

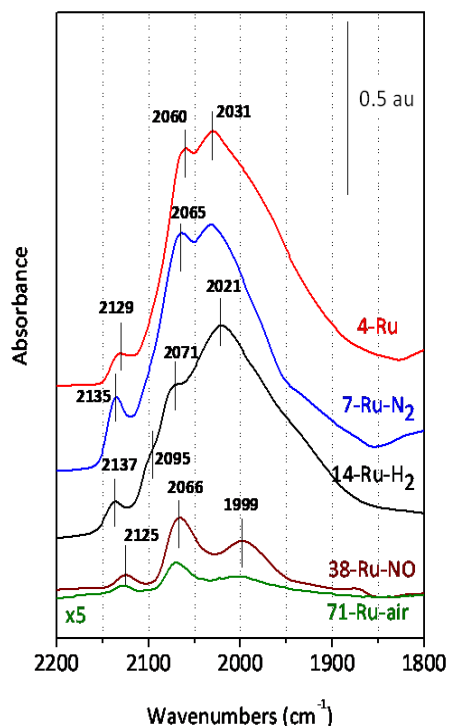


Figure 7.5. Infrared spectra of the Ru-CO stretching region of the catalyst surface after CO adsorption and evacuation with He at room temperature of the reduced catalysts.

Characterization results revealed that the gas used during the thermal treatment of a fresh Ru/Al₂O₃ sample has a strong influence on the physico-chemical properties of the 4-Ru sample. Thus, the average Ru size determined by H₂-chemisorption revealed that as the temperature of reduction increases, the average Ru size increases from 4 nm (4-Ru, treated at 523 K) up to 14 nm (14-Ru-H₂, treated at 773 K). On the other hand, the thermal treatment with air (71-Ru-air) and NO (38-Ru-NO) at 723 K are the most severe treatments since the average Ru particle size obtained in these samples is higher than the Ru size obtained with the other

treatments. The presence of reflections due to metallic Ru in the X-ray diffractograms of these reduced samples (71-Ru-air and 38-Ru-NO) already indicated the presence of larger particles of Ru⁰. The thermal treatment of the fresh catalyst with N₂ at 723 K (7-Ru-N₂) resulted in a Ru/Al₂O₃ catalyst with lower Ru particle size (7 nm).

DRIFT spectra revealed the presence of CO adsorbed over different species of Ru. In the case of the samples with large particle size, *i.e.* 71-Ru-air and 38-Ru-NO, these species are characterized by three bands at 2125 (HF1), 2070-2065 (HF2) and 1999 cm⁻¹ (LF). These bands have been assigned to Ru partially oxidized species due to the corrosive adsorption of CO over Ru particles (2125 and 2070-2065 cm⁻¹, see above) and to CO linearly adsorbed over Ru⁰ (1999 cm⁻¹). As the Ru particle size decreases, *i.e.* 14-Ru-H₂, 7-Ru-N₂, and 4-Ru samples, the HF1 band also appears in the 2140-2120 cm⁻¹ region with a similar intensity but the HF2 and LF band are more intense and are formed by several bands whose identification is not clear. As explained above, the presence of several bands in the LF region is due to the adsorption of CO on low coordination edge and corner metal atoms of small Ru particles [212].

The results obtained from the different characterization techniques revealed that the treatment protocol has a strong influence on the average Ru particle size. As demonstrated in the previous Chapter, the Ru particle size has a strong influence on the catalytic performance of Ru-based catalysts. H₂-rich feed (H₂/CO=10) and low pressure (185 kPa total pressure) conditions used in the previous Chapter allowed to determine

the optimum Ru particle size in which the catalytic activity of Ru/Al₂O₃ catalysts is maximized. Now, the effect of the Ru size under realistic FTS conditions (523 K, 4.04 MPa total pressure and H₂/CO = 2) is discussed.

7.3.2. Catalytic activity tests.

The reduced samples were tested in the CO hydrogenation reaction (FTS) in a down-flow fixed-bed stainless steel 316 reactor. After the pretreatment protocol already described, the temperature was set to 523 K, the flow was switched to H₂/CO (2:1, GHSV = 3000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹), and pressure was raised to 4.04 MPa. Figure 7.6 shows the evolution of CO conversion rate with time on stream. It can be observed that the reaction rate is strongly affected by the pretreatment step, which determines the Ru particle size (see Figure 7.6). The initial reaction rate increases as the Ru size increases. As can be observed, catalysts with Ru particle sizes below 14 nm (4-Ru, 7-Ru-N₂ and 14-Ru-H₂) reach the steady-state conditions already in the very early stages of the reaction. However, the catalysts having larger Ru particles (38-Ru-NO and 71-Ru-air) show a different pattern. Their initial activity is very high but they deactivate with TOS.

A summary of the product distribution obtained at the initial state and after 20 h on stream (steady-state) is shown in Table 7.3.

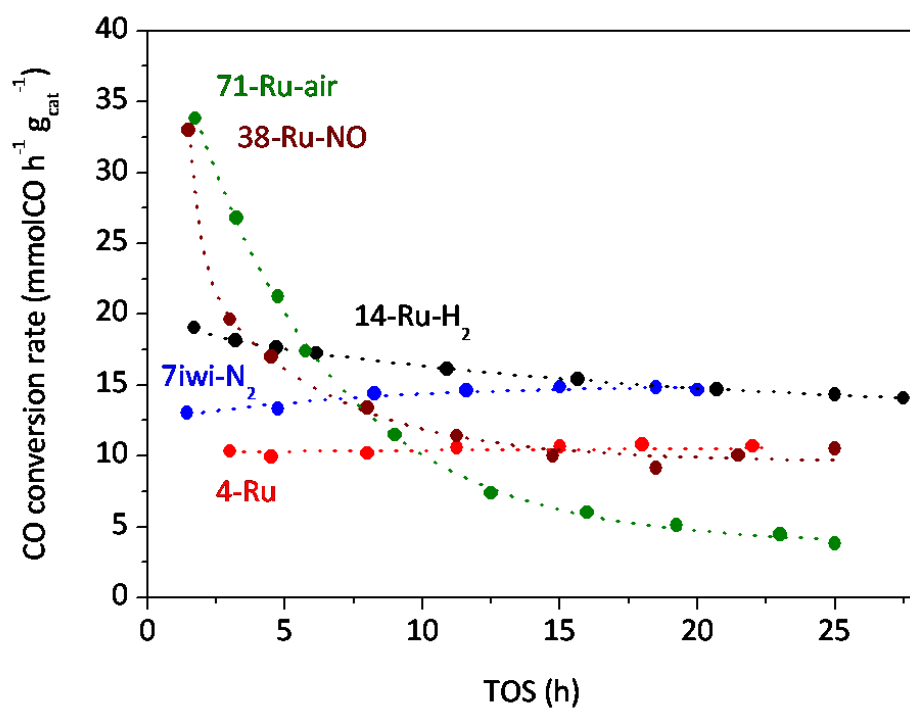


Figure 7.6. CO conversion rate (523 K, 4.04 MPa total pressure, H₂/CO=2) as a function of the time on stream.

Table 7.3. Catalytic performance of the catalysts at the beginning of the reaction (t=0) and at the steady-state (CO conversions between 25-35 %).

S(%)	4-Ru		7-Ru-N ₂		14-Ru-H ₂		38-Ru-NO		71-Ru-air	
	t=0	s-s	t=0	s-s	t=0	s-s	t=0	s-s	t=0	s-s
C ₁	12	17	12	11	12	17	5	12	5	31
C ₂ -C ₅	41	38	26	26	26	33	20	28	28	52
C ₆ +	47	45	62	63	62	50	75	60	66	17
α ^a	0.61	0.73	0.77	0.81	0.81	0.76	0.83	0.78	0.79	0.68
CO ₂ ^b	2	-	1	1	3	2	3	6	1	6
C ₃ ⁼ /C ₃	0.9	0.9	0.3	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.2	1.0
CB ^c	93	98	91	87	87	91	88	97	99	100

^aAlpha value based on the C₃-C₁₀ fraction.

^bCO₂ selectivity was excluded in determining the hydrocarbons selectivity.

^cCarbon balance

The turnover frequency (TOF_{CO}) at the beginning of the reaction as a function of the particle size (based on the H_2 -chemisorption experiments) is depicted in Figure 7.7. As can be observed, at the beginning of the reaction ($t=0$), TOF_{CO} is strongly affected by the Ru particle size, increasing with the Ru size in the whole range of Ru particle size studied. On the other hand, when the steady-state is achieved, TOF_{CO} increases with the Ru size for Ru size below 14 nm, but above this size, TOF_{CO} remains almost constant.

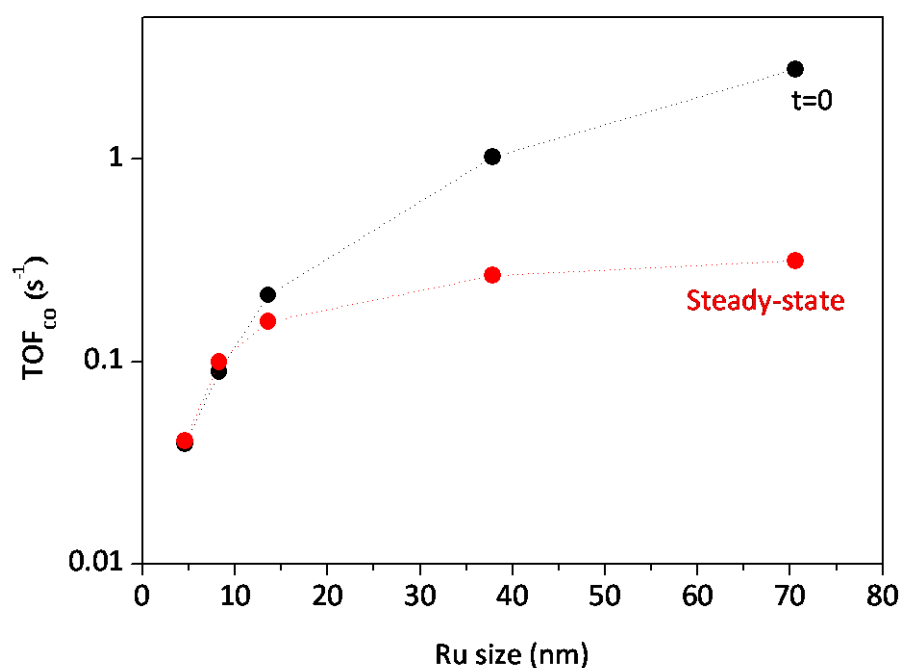


Figure 7.7. Turnover frequency (TOF_{CO}) as a function of the Ru size at the beginning of the reaction ($t=0$) and after 20 h on stream (steady-state).

The normalized activity is also depicted in the Figure 7.8 as a function of the particle size at the beginning of the reaction and after 20 h on

stream (CO isoconversion, 25–35 %). As observed in Figure 7.8, at the beginning of the reaction, the normalized activity increases as the particle size increases. The normalized activity displayed by the different catalysts at isoconversion (after 20 h on stream) remains constant with Ru sizes smaller than ~10 nm, whereas the activity displayed by the catalysts of bigger Ru sizes decreased on stream, being this activity lower than the one displayed by the sample of 7 nm. This agrees very well with the fact that, as shown in Figure 7.6, the catalysts with smaller Ru particle size (~7 nm) displayed a stable CO conversion rate on stream whereas the samples with Ru sizes bigger than 7 nm deactivate on stream.

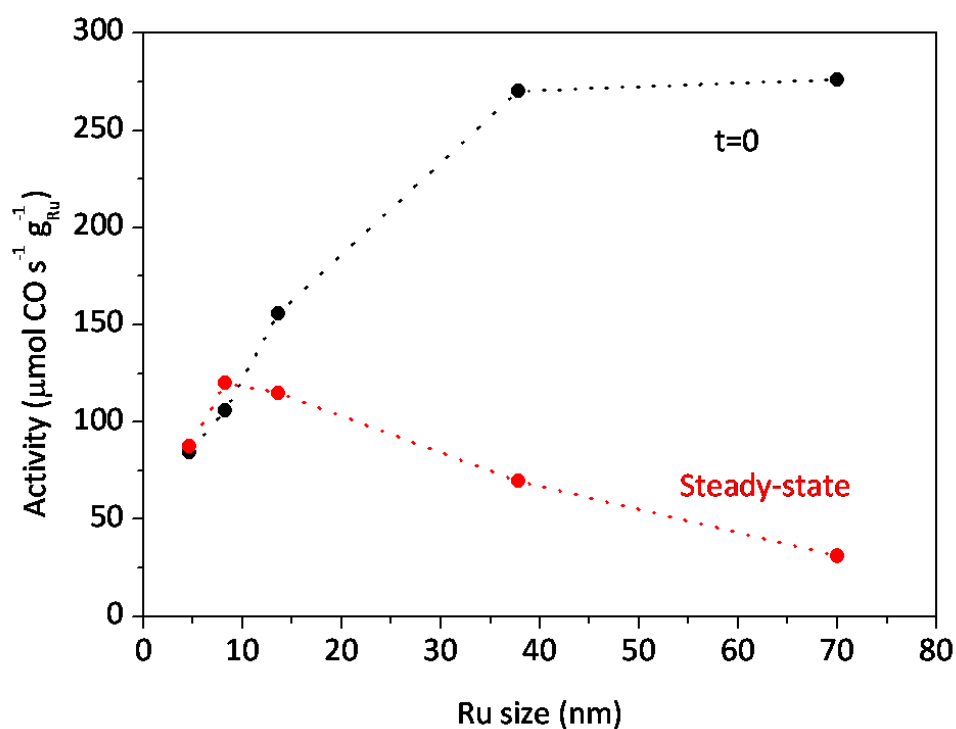


Figure 7.8. Normalized activity as a function of the Ru size.

As observed in Table 7.3, all the samples display a low selectivity to methane, below ~20 % in all cases. Taking into account the chain growth probability (α) measured under these conditions, it is important to remark that, at the beginning of the reaction, the highest α values were obtained with larger Ru particles. As can be seen in Figure 7.9, 14-Ru-H₂, 38-Ru-NO and 71-Ru-air samples displayed the highest α value. Then, the deactivation of the catalysts with Ru sizes bigger than 7 nm is accompanied by a modification of the products distribution, the selectivity to light hydrocarbons increases as the conversion decreases.

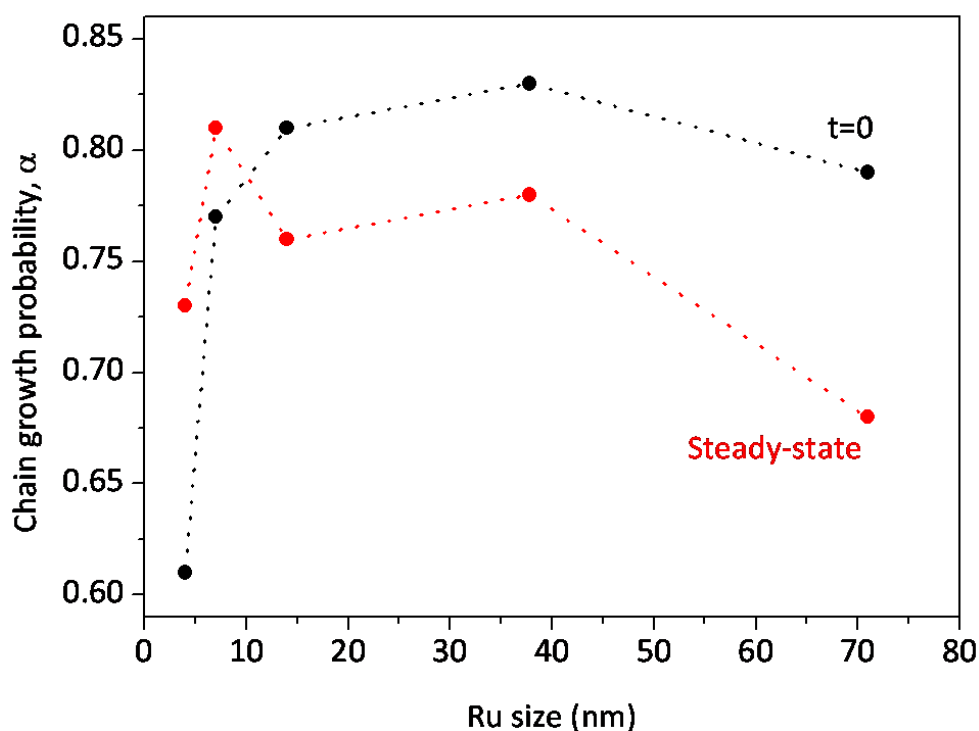


Figure 7.9. α values at the beginning of the reaction ($t=0$) and at the steady-state (25-35 % CO conversion).

7.4. Discussion of the results.

In this Chapter, different catalysts have been prepared with the aim of checking the effect of the effect of the thermal pretreatment protocol into the morphology of Ru, and consequently, into the catalytic performance of the Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts under realistic FTS conditions (523 K, H₂/CO=2, 4.04 MPa total pressure).

As discussed in the characterization section of this Chapter (section 7.3.1. Characterization), the direct evidence of the effect of the pretreatment method was obtained when H₂-chemisorption experiments were carried out. When the fresh sample was treated with H₂ at 523 K, the average Ru particle size obtained was 4 nm (4-Ru). When the reduction temperature was increased up to 773 K, the small Ru particles agglomerated leading to a catalyst with an average Ru size of 14 nm (14-Ru-H₂). When the fresh sample was treated with N₂ at 723 K the particle size obtained was 7 nm (7-Ru-N₂).

The most severe pretreatment carried out was the calcination with air at 723 K since the highest Ru particle size was obtained, bigger than 70 nm (71-Ru-air). The treatment under NO/Ar atmosphere at 723 K (38-Ru-NO) leads to the agglomeration of the Ru particles achieving an average Ru size of 38 nm.

It has been reported, however, that the treatment under NO atmosphere leads to a narrow distribution of small Co₃O₄ and NiO

nanoparticles [210]. Our results contradict with this report but it must be noted that, in those works, the small nanoparticles were obtained combining the confinement effect of ordered mesoporous silica with the decomposition step of metal nitrates in NO. Contrary, our result agrees very well with recent reports [207, 208] where the Co particles supported on alumina exhibited only a slight decrease in particle size (from 13.3 nm after calcination with air to 11.4 nm after calcination with NO).

Characterization results suggest that the preferred option to form small Ru nanoparticles should be a thermal treatment with H₂ since the pretreatment with this gas at 773 K lead to a small average size of Ru compared with the treatments with air or NO/Ar atmosphere even at lower temperature, 723 K. Actually, smaller Ru particles are formed after the thermal treatment with NO compared with air as has been well established in literature [207, 208, 210].

XPS and DRIFT techniques revealed the different Ru size on the different catalysts. Concerning XPS data, it can be observed in Table 7.2 how the BE of the Ru3d_{5/2} of reduced samples are shifted to lower BE values as the average Ru particle size increases. This is due to the electronic differences between small and large particles. It has been reported that the BE values are size-dependent, as the particle size increases, the BE shifts to lower values [211, 213]. In our results, this effect was only observed for the samples 38-Ru-NO and 71-Ru-air, presenting BE values of 279.7 and 279.3 respectively. The rest of the samples, with smaller Ru particle size, presented higher BE values, above 280.3 eV.

DRIFT spectra of the catalyst surface after CO adsorption at room temperature revealed that the nature of the carbonyl species also depends on the Ru size, so that the higher number of corners and defect sites on smaller nanoparticles allow the multiple adsorption of CO.

All characterization techniques revealed the different Ru size in all the catalysts and the different behaviour of Ru samples depending on their particle size. Consequently and as has been well established in the literature [72, 73, 81, 90, 108-110, 192], the catalytic performance of this series of catalysts will be different and strongly affected by the Ru size. Figure 7.7 showed the continuous growth of the initial TOF_{CO} with Ru size. It has been demonstrated in Chapter 6 that the lower TOF_{CO} of smaller metallic nanoparticles is ascribed to the strong adsorption of CO and consequent lower reaction rate over the low coordination sites at the corners of the smaller metallic particles [72, 73, 110, 203]. In the Figure 7.7, two regimes may be observed. The trend shows a rapid growth of TOF_{CO} when Ru size is below the 10–20 nm range and a slower growth for bigger Ru particles. This suggests that the biggest Ru particles are the most active particles in FTS conditions and is confirmed when the normalized activity is represented (Figure 7.8). Contrary, as shown in the Figure 7.6, the most active particles are not stable on stream and deactivate quickly. After 20 h on stream, the most active catalysts, *i.e.* 14-Ru-H₂, 38-Ru-NO and 71-Ru-air, displayed a lower activity compared to the initial one. Figure 7.8 reveals that this activity is lower than the activity displayed by the stable catalyst 7-Ru-N₂, *i.e.* the catalyst with the Ru size of 7 nm. Among

the different catalysts prepared in this series, two types of catalysts were obtained, catalysts which displayed a low but stable catalytic performance (Ru size below 7 nm) and catalysts which displayed a high initial activity but that deactivate on stream (Ru size above 14 nm). Moreover, it should be indicated that the deactivation rate is higher as the Ru size increases as can be concluded from the deactivation rate constant (k_d) determined from the representation of the $\ln(r/r_0)$ vs TOS (Table 7.4).

Table 7.4. Deactivation rate constant of the 7-Ru-N₂ (stable activity), 14-Ru-H₂, 38-Ru-NO and 71-Ru-air samples.

<i>Sample</i>	<i>Ru size (nm)</i>	<i>k_d (h⁻¹)</i>
7-Ru-N ₂	7	~0
14-Ru-773	14	0.011
38-Ru-NO	38	0.057
71-Ru-air	71	0.125

Recently, van Santen *et al.* [50] have reported the presence of very active centres at the step-edge sites of the nanoparticles where coke is formed. These centres are not available on transition metal particles less than 6-10 nm. Hence, the stable catalytic activity of the Ru/Al₂O₃ catalysts with Ru sizes lower than 10 nm and the deactivation of the Ru/Al₂O₃ catalysts with Ru sizes higher than 10 nm. In the catalysts with Ru>10 nm, coke formation over these sites deactivates the catalyst.

If the variation of the α value with Ru size is observed (Figure 7.9), it can be seen that there is an optimum Ru size where the high α value is obtained. At the beginning of the reaction, the highest α value is obtained

when Ru size is around 14 nm, followed by the sample which displays a Ru size of 7 nm. Nevertheless, after 20 h on stream, the sample which displayed the highest α value, *i.e.* 14-Ru-H₂, displayed a lower α value whereas the sample with Ru size of 7 nm (7-Ru-N₂) offered the highest and stable α value, a consequence of the stable catalytic performance.

In this Chapter, we have confirmed that the pretreatment carried out before starting the FTS at high pressure with Ru/Al₂O₃ catalysts has a direct effect on the Ru particle size, and hence, the different catalytic activity of the different samples, so that as the Ru size increases, the catalytic activity is increased, *i.e.* the biggest Ru particles are the most active. Nevertheless, there is an optimum Ru size, between 7 and 14 nm, in which Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts display a high and stable activity, so it is crucial to control the Ru size during the preparation in order to maximize the efficiency of these types of catalysts. This size can be controlled modifying the temperature and the atmosphere of the pretreatment.

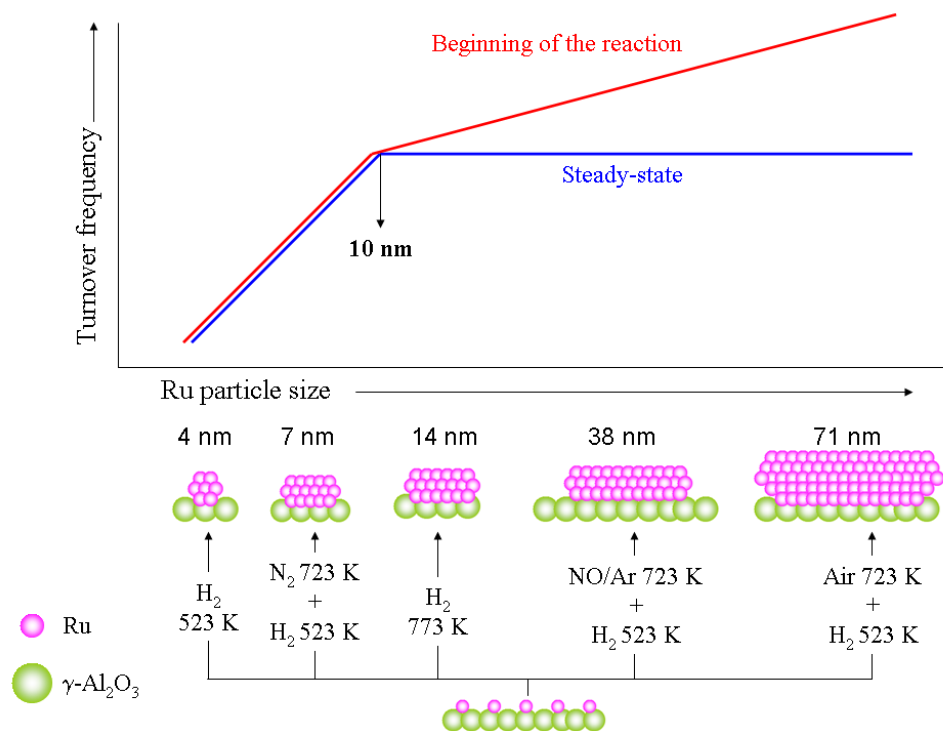


Figure 7.10. Graphical summarize of the effect of the thermal treatment on Ru/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.

Both in this Chapter and Chapter 6, we have seen that FTS is a structure-sensitive reaction for Ru particle size below ~10 nm under H₂ rich feed at low pressure conditions and under realistic FTS conditions. Figure 7.11 compares the TOF_{CO} obtained in both cases.

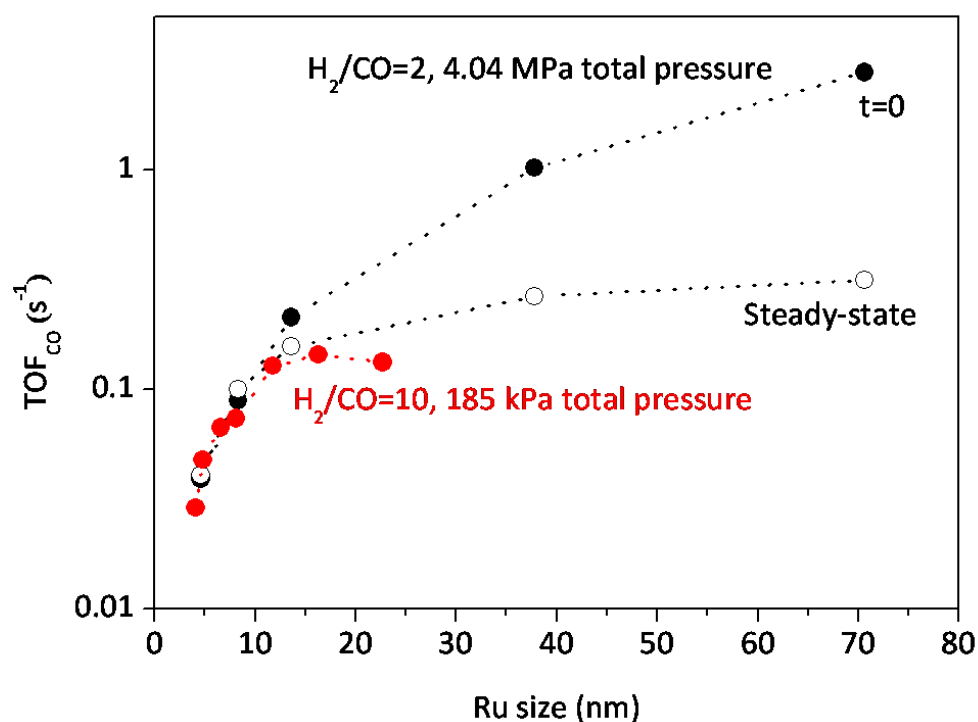


Figure 7.11. Turnover frequency under low pressure and H₂ rich feed conditions (red) and under more realistic FTS conditions at the beginning of the reaction (black, fill symbols) and at the steady-state regime (black, open symbols).

As can be seen in the Figure 7.11 and as mentioned before, two regions with different trends can be observed. For Ru particle size smaller than 10 nm, the TOF_{CO} increases as the particle size increases. Reaction conditions do not strongly affect the catalytic activity. Contrary, when the particle size is higher than 10 nm, at the beginning of the reaction the TOF_{CO} depends strongly on the pressure conditions. As the reaction proceeds and catalysts with Ru particle size higher than 10 nm deactivate, the TOF_{CO} value remains

constant, independently of the reaction conditions and achieving TOF_{CO} values obtained under low pressure and H_2 -rich conditions.

7.5. Conclusions.

- The thermal treatment before Fischer-Tropsch synthesis with Ru/Al₂O₃ catalysts has a strong effect on the final Ru size obtained. NO/Ar and air atmospheres are the most severe treatments, forming large Ru particles (Ru>30 nm). Contrary, N₂ or H₂ are the preferred gases for decomposing the Ru precursor since small Ru particles are formed (Ru<15 nm).
- The FTS with Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts is a highly structure-sensitive reaction. The TOF_{CO} decreases as the particle size decreases.
- 10 nm seems to be an optimum Ru size for FTS in terms of stability and chain growth probability (α). When Ru size is higher (Ru>10 nm), catalysts are more active at the beginning of the reaction but deactivate on stream, both decreasing the CO conversion rate and the α value. When Ru size is lower (Ru<10 nm), the activity decreases with Ru size.
- To control the Ru size during the preparation is a crucial step in order to obtain Ru-based catalysts highly efficient for the synthesis of hydrocarbons.

Capítulo 8

Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru

Capítulo 8

Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru

8.1.	Introducción	265
8.2.	Materiales y preparación de los catalizadores	269
8.3.	Medidas de actividad catalítica. Resultados y discusión	270
8.4.	Conclusiones	281

8

Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru

8.1. Introducción.

La síntesis de Fischer-Tropsch es una reacción de polimerización de unidades monoméricas que consta de diversas etapas: *a)* adsorción de reactivos, *b)* formación de monómeros CH_2 , *c)* crecimiento de la cadena, *d)* terminación de la cadena, *e)* desorción de los productos, y *f)* readsorción y posterior reacción de dichos productos. De estas etapas, la formación de los monómeros es la más importante desde un punto de vista cinético, ya que determina la velocidad global del proceso FTS. Sin embargo, el mecanismo específico según el cual la molécula de CO se disocia y origina

posteriormente los monómeros que formarán los productos FTS no se ha determinado de forma inequívoca.

Algunos autores han propuesto recientemente un mecanismo de formación de las especies monoméricas CH_2^* mediante un proceso de disociación de CO^* en el que interviene directamente átomos de H^* [41-43], en lugar del mecanismo tradicional consistente en la disociación directa de CO^* [23] (el asterisco hace referencia a una especie superficial adsorbida en un centro catalítico activo). Así, Ojeda *et al.* [42, 113] han demostrado mediante estudios cinéticos, isotópicos y teóricos que la disociación de CO^* asistida por H^* es el paso cinéticamente relevante en la reacción Fischer-Tropsch con catalizadores de Fe y Co. Según este modelo [42], la disociación de CO asistida por H^* conduce a la eliminación de los átomos de oxígeno en forma de H_2O , mientras que la disociación directa de CO^* forma especies O^* , que posteriormente reaccionan con otra molécula de CO^* para originar CO_2 ($\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2 + 2^*$). La Figura 8.1 resume el esquema del mecanismo de reacción H_2/CO propuesto por Ojeda *et al.* [42] con catalizadores de Fe y Co.

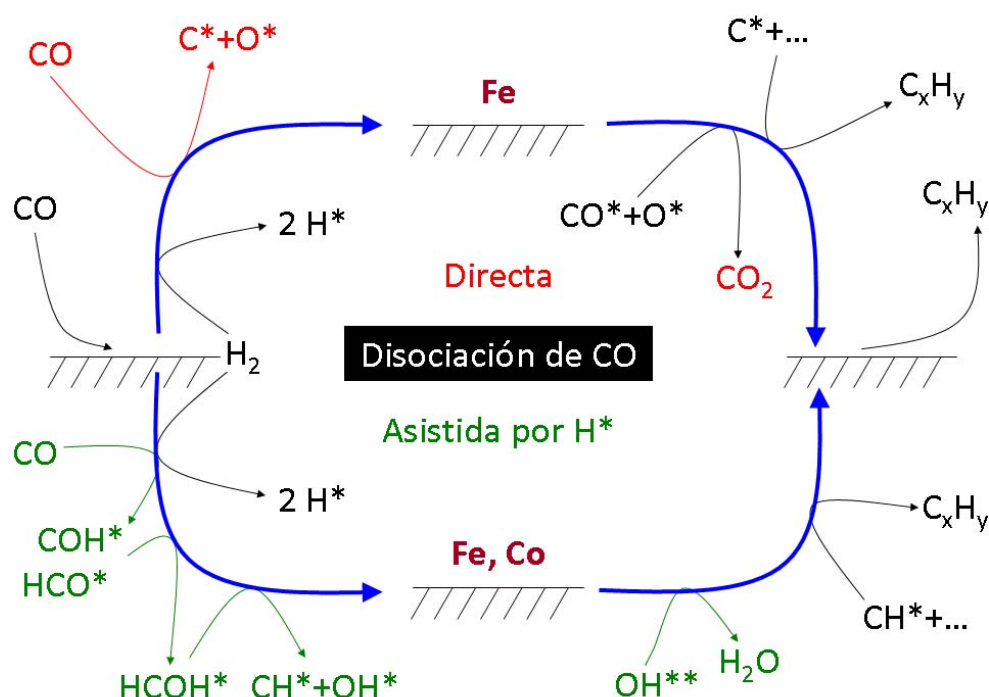


Figura 8.1. Mecanismo de reacción FTS propuesto para catalizadores de Fe y Co (adaptado de [42]).

En el caso concreto de los catalizadores basados en Fe [42], la ruta de disociación no asistida por H* comienza con la formación de especies C* y O* a partir de CO*. La hidrogenación consecutiva (H*) de C* da lugar a las especies CH* y CH₂* (monómeros). Los átomos de oxígeno (O*) reaccionan con CO* para dar lugar al llamado CO₂ primario. Este CO₂ se diferencia así del formado a través de la reacción de *water-gas shift*, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, el cual se denomina CO₂ secundario porque estrictamente, este último no es un producto de la síntesis Fischer-Tropsch. Por otro lado, la ruta de disociación de CO asistida por H* comienza con la formación de especies

tipo $(H)CO^*$; la posterior hidrogenación genera intermedios tipo hidroximetileno ($HCOH^*$). La disociación de estas especies da lugar a especies CH^* y *OH , cuya hidrogenación conduce a la formación de los monómeros CH_2^* y OH^* , respectivamente.

En el caso de catalizadores basados en Co [42], se ha demostrado mediante estudios cinéticos y teóricos que la reacción FTS tiene lugar exclusivamente mediante el mecanismo de disociación de CO asistida por H^* , ya que en estos sólidos no se produce CO_2 primario, lo cual evidencia que la disociación directa de CO no se produce.

En el caso de los catalizadores de Ru, estudios teóricos sugieren que la hidrogenación de CO ocurre tanto por el mecanismo de los carburos [45], es decir, disociación no asistida de la molécula de CO, como por el mecanismo de disociación asistida por H^* [46]. La relevancia de cada vía de disociación de CO depende del tipo de centro en el que el CO se adsorba. Así, varios autores han encontrado que en las terrazas de las partículas de Ru, la energía requerida para disociar el CO mediante el mecanismo asistido por H^* es menor que en el caso de la disociación directa de CO [41, 45-47]. Esto indica que, en dichas terrazas de las partículas de Ru, el mecanismo más favorable de disociación de la molécula de CO es la disociación asistida por H^* . De hecho, experimentalmente se ha comprobado que no es posible disociar térmicamente la molécula de CO adsorbida en las terrazas de las partículas de Ru [214]. Por el contrario, en otros centros de adsorción de CO, como son las esquinas, los bordes y otros defectos de la partícula metálica, el mecanismo más favorecido

energéticamente según estudios teóricos es la disociación directa de la molécula de CO [45, 46, 48-50, 215]. La Tabla 8.1 muestra los valores de la barrera energética para la disociación de CO en función del mecanismo de disociación y del centro de adsorción en partículas de Ru.

Tabla 8.1. Barrera energética de disociación de CO en función del mecanismo de disociación y del centro de adsorción en partículas de Ru [45].

	<i>Mecanismo</i>	<i>Barrera energética (kJ mol⁻¹)</i>
Terraza de la partícula	Disociación directa	227
	Disociación asistida por H*	143
Defectos de la partícula	Disociación directa	89
	Disociación asistida por H*	> 100

Dado que no se ha encontrado en bibliografía estudios experimentales que apoyen los resultados teóricos comentados anteriormente, en este Capítulo se ha llevado a cabo un estudio mecanístico de la reacción FTS con catalizadores de Ru para intentar clarificar cuál es el mecanismo principal por el que transcurre la reacción FTS con catalizadores de Ru. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio cinético de la reacción FTS con el objetivo de determinar el efecto de la presión parcial de cada uno de los reactivos (H₂ y CO) en la actividad catalítica del catalizador **4-Ru** (Capítulo 7 de esta Tesis Doctoral).

8.2. Materiales y preparación de los catalizadores.

El catalizador utilizado en este Capítulo fue preparado a partir de Ru(NO)(NO₃)₃ y γ -Al₂O₃ (240 m² g⁻¹), con un contenido en Ru del 3 % en peso y mediante impregnación a humedad incipiente. Para ello se disolvió

el precursor de Ru en H₂O destilada y posteriormente se añadió la disolución gota a gota a la γ -Al₂O₃. El sólido se secó a temperatura ambiente durante 12 h. Antes de las medidas de actividad catalítica, el precursor catalítico (0.4 g) se trató con una corriente de H₂ (20 mL min⁻¹) a 523 K y presión atmosférica durante 1 h. El tamaño medio de partícula de Ru determinado a partir de experimentos de quimisorción de H₂ fue de 4 nm. La caracterización detallada de este catalizador se encuentra descrita en el Capítulo 7 de la presente Memoria (4-Ru).

8.3. Medidas de actividad catalítica. Resultados y discusión.

La velocidad de conversión de CO se midió en el reactor de lecho fijo descrito en los capítulos anteriores de esta Memoria. Previamente a las medidas de actividad catalítica, el sólido se trató en H₂ a 523 K (10 K·min⁻¹) durante 1 h a presión atmosférica. Se utilizó este protocolo de reducción ya que para llevar a cabo los estudios cinéticos es preciso tener un catalizador que proporcione una actividad catalítica estable en el tiempo. En el Capítulo anterior se mostró que esto ocurre cuando el tamaño de partícula de Ru es inferior a ~10 nm. El tamaño medio de partícula de Ru tras este tratamiento de reducción y determinado por quimisorción de H₂ es de 4 nm.

Posteriormente, se presurizó el sistema con He (4.04 MPa) y a continuación se pasó el flujo de los gases reactantes. Se utilizó una presión parcial de CO e H₂ en el intervalo de 0.3–1.2 MPa y se midieron 3 velocidades espaciales diferentes en cada una de las condiciones de

presión parcial de los reactantes y manteniendo una conversión de CO entre el 5 y el 40 %. A continuación se describe la influencia de la presión parcial de los reactivos en la velocidad de conversión de CO durante la síntesis Fischer-Tropsch a 523 K.

Las Figuras 8.2 y 8.3 muestran la velocidad de conversión de CO en función de la conversión de CO (%) para cada una de las presiones parciales de los gases reactantes. Las distintas conversiones de CO se obtuvieron variando la velocidad espacial de los reactivos.

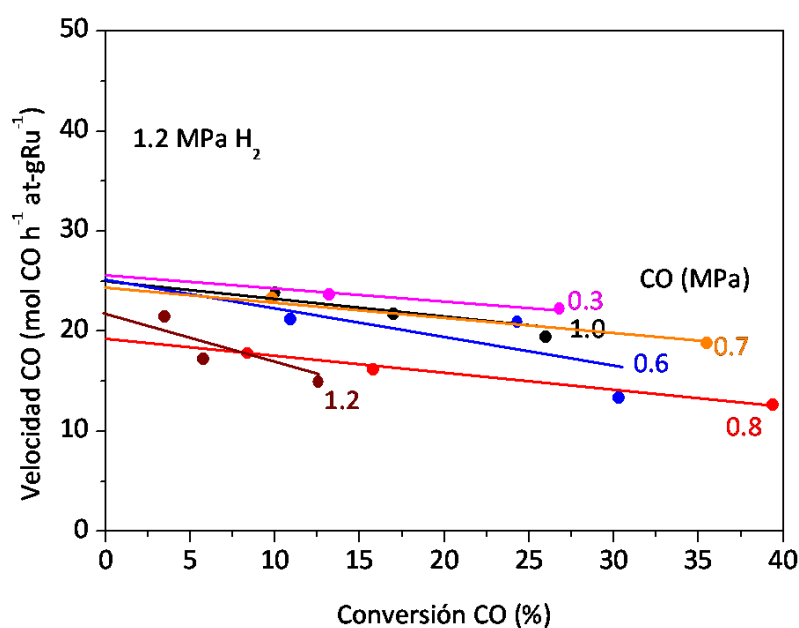


Figura 8.2. Velocidad de conversión de CO en función de la presión de CO a distintas conversiones (Ru/Al₂O₃, 4 nm Ru, 523 K, 1.2 MPa H₂, 0.3-1.2 MPa CO).

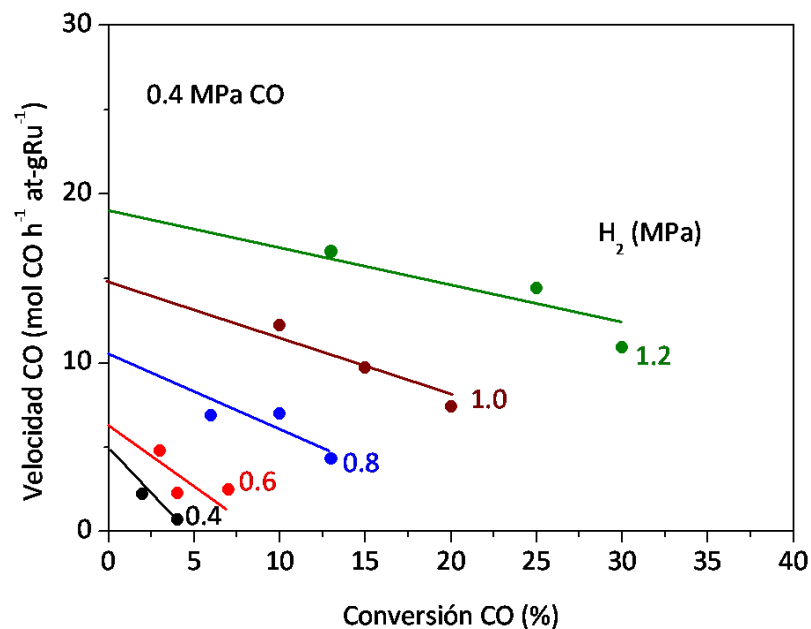


Figura 8.3. Velocidad de conversión de CO en función de la presión de H₂ a distintas conversiones (Ru/Al₂O₃, 4 nm Ru, 523 K, 0.4 MPa CO, 0.4-1.2 MPa H₂).

Como se observa en ambas figuras, la velocidad de reacción de CO disminuye a medida que aumenta la conversión de CO. Esto puede ser debido a la combinación de dos efectos: consumo de los reactivos e inhibición de la reacción por la presencia de H₂O producida al trabajar a mayores conversiones [42]. En este sentido, la velocidad de reacción para cada una de las presiones de CO e H₂ se ha determinado extrapolando los valores a conversión igual a 0, para así evitar posible artefactos cinéticos debido al agotamiento de los reactivos y la inhibición de la reacción por la presencia de los productos.

La Figura 8.4 muestra la velocidad de reacción extrapolada a conversión de CO igual a 0 en función de las presiones parciales de CO e H₂.

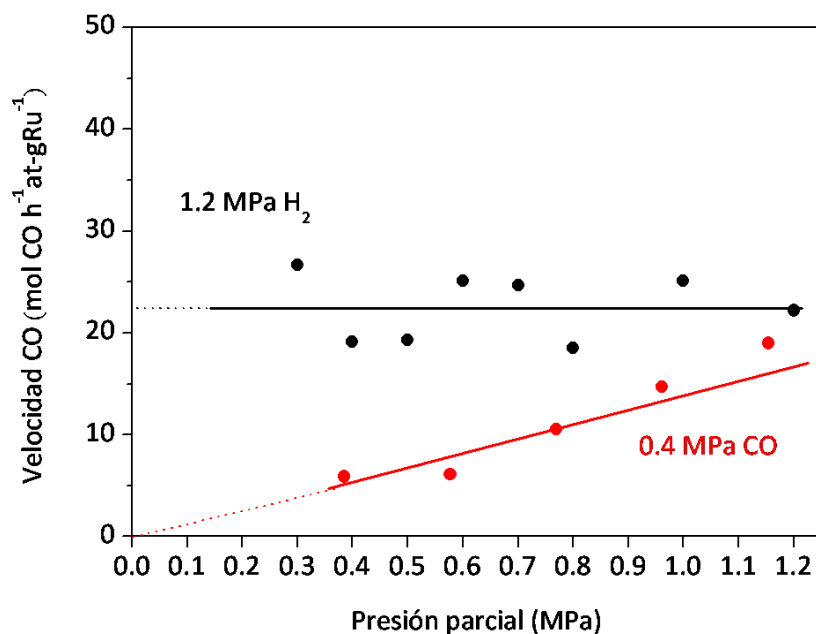


Figura 8.4. Velocidad de conversión de CO en función de la presión parcial de CO (Ru/Al₂O₃, 4 nm Ru, 523 K, 1.2 MPa H₂, 0.3-1.2 MPa CO) y en función de la presión parcial de H₂ (Ru/Al₂O₃, 4 nm Ru, 523 K, 0.4 MPa CO, 0.4-1.2 MPa H₂) extrapolada a conversión de CO igual a 0.

Como se observa en la Figura 8.4, la velocidad de conversión de CO es proporcional a la presión parcial de H₂ (primer orden) en el rango estudiado (0.3-1.2 MPa). Esta dependencia cinética de la velocidad de consumo de CO con la presión de H₂ es consistente con trabajos previos realizados con catalizadores basados en Fe y Co [42, 216, 217]. Por el contrario, la velocidad de conversión de CO es independiente (orden cero) de la presión parcial de CO empleada (0.3-1.2 MPa). Este comportamiento se debe a que la entalpía de adsorción de la molécula de CO es significativamente mayor que la entalpía de adsorción de H₂ (Tabla 8.1)

[191], independientemente del tipo de centro activo en el que se adsorba. Por lo tanto, durante la síntesis FTS, puede considerarse que la superficie de Ru está prácticamente saturada con moléculas de CO, incluso para valores de presión parcial de CO bajos (0.3 MPa), y por tanto, la velocidad de reacción no se ve afectada por la presión parcial de CO ya que no cambia el recubrimiento superficial de CO* de forma significativa.

Tabla 8.1. Energía de adsorción de CO e H en la superficie de Ru en distintos tipos de centros [191].

<i>Centro de adsorción</i>	<i>CO (kJ mol⁻¹)</i>	<i>H (kJ mol⁻¹)</i>
Encima (atop)	-177	-9
hcp	-176	-50
fcc	-169	-53

hcp: estructura hexagonal compacta

fcc: estructura cúbica centrada en las caras

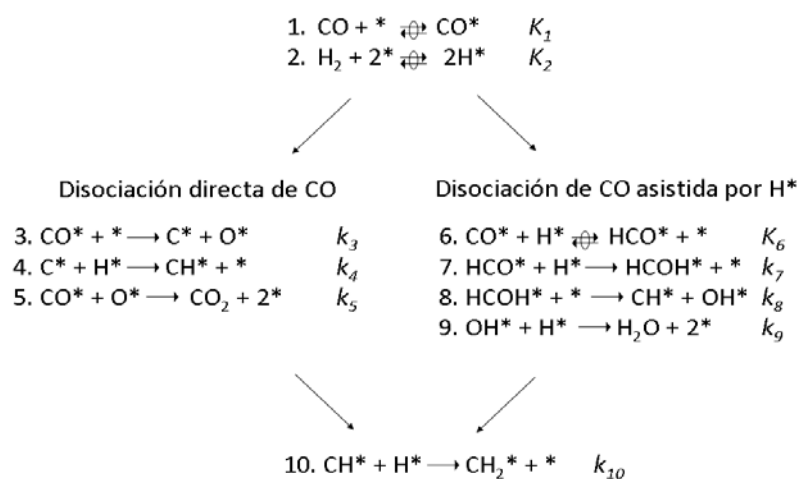


Figura 8.5. Pasos elementales propuestos en la síntesis Fischer-Tropsch (adaptado de [42]). X* son especies quimisorbidas tales como CO, C, O, CH, HCO, etc., y * representa un centro activo libre.

La Figura 8.5 muestra la secuencia de los pasos elementales involucrados en la formación de productos FTS mediante el mecanismo de disociación de CO no asistida y asistida por H* [42]. Antes de comentar el resultado obtenido del ajuste de los valores experimentales de velocidad de reacción al modelo propuesto, se hace una breve descripción del mismo.

En este modelo, se proponen dos rutas de disociación de CO. En el mecanismo de disociación no asistida (pasos 3, 4 y 5), el CO* se disocia para originar C* y O*. Posteriormente, el C* se hidrogena consecutivamente para dar especies CH* y CH₂* (pasos 4, 10, 11). Por otro lado, los átomos de oxígeno (O*) reaccionan con CO* para producir CO₂ primario (paso 5). Teniendo en cuenta que la adsorción de CO está en *quasi* equilibrio y que la disociación de CO* es irreversible, la velocidad de conversión de CO mediante este mecanismo vendría dado por la ecuación 8.1, asumiendo *quasi*-equilibrio para la adsorción de CO e H₂, y que las especies CO* y los centros activos libres predominan en la superficie:

$$r_{na} = \frac{K_1 k_3 P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} \quad (\text{Ecuación 8.1})$$

donde r_{na} es la velocidad de reacción según la ruta de disociación de CO directa (no asistida), K_1 es la constante de *quasi* equilibrio de adsorción molecular de CO, k_3 es la constante de velocidad de disociación de CO, y P_{CO} es la presión parcial de CO en la fase gas.

En la ruta de disociación de CO^* asistida por H^* , el CO^* forma el intermedio de reacción $(\text{H})\text{CO}^*$ tras la inserción de H^* (paso 6). No es posible concretar si el ataque del H^* se produce en el C o en el O del CO, pero en cualquier caso, este detalle es irrelevante desde un punto de vista cinético. Este intermedio se hidrogena y forma HCOH^* (paso 7), que después se disocia dando lugar a especies CH^* y OH^* . Las especies CH^* siguen hidrogenándose y forman los monómeros CH_2^* (paso 10), mientras que las especies OH^* forman H_2O por hidrogenación. Al igual que antes, asumiendo *quasi*-equilibrio para la adsorción de CO, H_2 , y formación de $(\text{H})\text{CO}^*$, así como que las especies CO^* y los centros activos libres predominan en la superficie, se obtiene la siguiente expresión cinética:

$$r_a = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}})^2} \quad (\text{Ecuación 8.2})$$

donde r_a es la velocidad de reacción según la ruta de disociación de CO asistida por H^* , K_1 es la constante de *quasi* equilibrio de adsorción molecular de CO, K_2 es la constante de *quasi* equilibrio de adsorción disociativa de H_2 , K_6 es la constante de *quasi* equilibrio de formación de $(\text{H})\text{CO}^*$, k_7 es la constante de velocidad de formación de HCOH^* y P_{H_2} y P_{CO} son, respectivamente, las presiones parciales de H_2 y CO en la fase gas.

En el caso de que la formación de los monómeros ocurra por ambas vías de disociación de CO^* , la velocidad global vendría dada por la combinación lineal de las ecuaciones 8.1 y 8.2:

$$r = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 P_{H_2} P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} + \frac{K_1 k_3 P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} \quad (\text{Ecuación 8.3})$$

y que puede también expresarse como:

$$r = \frac{k_a P_{H_2} P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} + \frac{k_b P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} \quad (\text{Ecuación 8.4})$$

Como se observa, el primer término de la ecuación 8.4 se deriva de la contribución de la ruta de disociación asistida por H*, el cual es proporcional a la presión parcial de H₂. El segundo término de la ecuación 8.4 depende sólo de la presión parcial de CO, ya que las especies hidrogenadas no son un paso cinéticamente relevante en el paso de disociación de CO (tal y como muestra la ruta de disociación directa de CO en la Figura 8.4).

Los datos experimentales de velocidades de reacción (Figura 8.4) se ajustaron a la ecuación 8.4 mediante el método Levenberg-Marquart con el software Athena Visual Studio. La Tabla 8.2 muestra los valores de los parámetros y constantes cinéticas obtenidas.

Tabla 8.2. Ecuación cinética y constantes obtenidas con el modelo FTS para catalizadores de Ru.

<i>Ecuación cinética^a</i>	<i>k_a</i> (mol CO h⁻¹ at-g Ru⁻¹ MPa⁻²)	<i>K₁</i> (MPa⁻¹)
$r = \frac{k_a P_{H_2} P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} + \frac{k_b P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2}$	96 ± 22	1.3 ± 0.3

^aEl segundo término de la ecuación *r* es nulo.

El ajuste de los datos obtenidos experimentalmente a la ecuación 8.4 muestra que el valor de la constante k_b es prácticamente nulo. Esto indica que los datos cinéticos se consiguen ajustar a un mecanismo en el que la disociación de CO se produce exclusivamente con la participación de H^* . Esto está de acuerdo con el hecho experimental de que no se forma CO_2 primario durante la reacción, ya que la ruta de disociación directa de CO conduce a la formación de CO_2 primario (paso 5 en Figura 8.4).

La Figura 8.6 compara los valores de velocidad de reacción experimentales y calculados a partir de la ecuación 8.4 para las distintas presiones parciales de CO e H_2 con las que se han llevado a cabo las medidas de actividad catalítica.

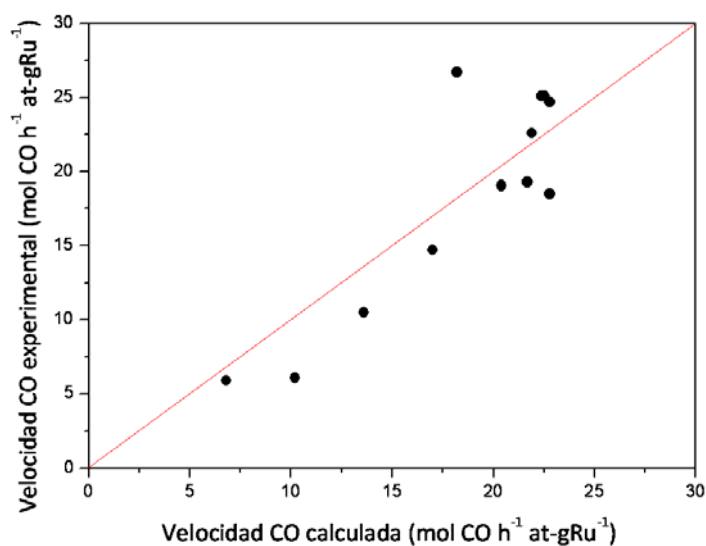


Figura 8.6. Comparación entre los datos experimentales y los datos calculados con las distintas presiones parciales de CO e H_2 .

Como se observa, la ecuación 8.4 predice relativamente bien ($R^2 = 0.8$) la velocidad de hidrogenación de CO a hidrocarburos, lo que apoya la idea de que un mecanismo FTS basado en la disociación de CO asistida por H^* tiene lugar con catalizadores de Ru.

En el Capítulo anterior se comprobó que el catalizador utilizado en este estudio (4-Ru) tiene un tamaño de partícula medio de 4 nm y presenta una actividad estable e inferior que catalizadores con tamaño de partícula superior. Se demostró además que la menor actividad de los catalizadores con tamaño de partícula inferior a ~10 nm es consecuencia de la adsorción irreversible de CO en los defectos de las partículas metálicas [72, 109, 110, 203]. En estas partículas de Ru, el CO se adsorbe fuertemente y se disocia en C^* y O^* , no llegándose a hidrogenar dichas especies.

Los datos experimentales obtenidos en este Capítulo permiten concluir que en las partículas de Ru (tamaño medio de partícula 4 nm) predomina la disociación de CO asistida por H^* frente a un proceso de disociación directa. No se puede afirmar que la disociación directa de CO no tiene lugar, sin embargo, en caso de que exista, no es relevante para la formación de hidrocarburos. Teniendo en cuenta los cálculos teóricos que se han publicado [41, 45-50, 215], es posible y factible que el CO se disocie y forme C^* y O^* en los defectos de las partículas, pero estas especies son muy estables y no forman hidrocarburos. Por lo tanto, la actividad FTS que se observa en este catalizador es debida al mecanismo de disociación de CO asistida por H^* que se produce en las terrazas de dichas partículas. A

continuación se muestra un esquema gráfico que resume las hipótesis planteadas en este Capítulo.

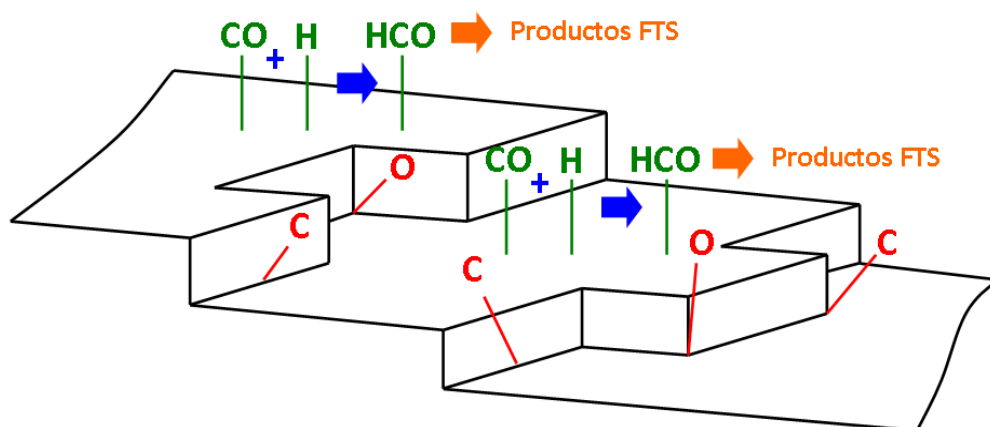


Figura 8.7. Esquema propuesto para el mecanismo de reacción en catalizadores de Ru con tamaño de partícula inferior a 10 nm.

8.4. Conclusiones.

- Durante la reacción de Fischer-Tropsch, la superficie de las partículas de Ru están saturadas de CO, de modo que la velocidad de reacción depende de la presión parcial de H₂ pero no de la presión parcial de CO.
- En los catalizadores de Ru, la disociación de CO se produce por dos mecanismos: disociación directa de CO y disociación asistida por H₂.
- La disociación directa de CO se produce principalmente en los defectos de las nanopartículas de Ru, formando especies C* y O* adsorbidas fuertemente que no se hidrogenan, y por lo tanto no forman ningún producto.
- La disociación de CO asistida por H* se produce en las terrazas de las partículas de Ru y es la verdadera responsable de la actividad FTS que se observa en este tipo de catalizadores.

Capítulo 9

Influencia de Cl en catalizadores

Ru/Al₂O₃ para la síntesis

Fischer-Tropsch

Capítulo 9

Influencia de Cl en catalizadores Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer-Tropsch

9.1.	Introducción	287
9.2.	Materiales y preparación de los catalizadores	289
9.3.	Resultados y discusión	290
9.3.1.	Medidas de actividad catalítica	290
9.3.2.	Estudio DRIFT en condiciones de reacción FTS a presión atmosférica	295
9.3.2.1.	Adsorción de CO a temperatura ambiente	295
9.3.2.2.	Hidrogenación de CO adsorbido a 473 K	301
9.3.2.3.	Reacción FTS <i>in situ</i> a 523 K y presión atmosférica	309
9.3.3.	Caracterización estructural de los precursores catalíticos y de los catalizadores usados	315
9.4.	Discusión de los resultados	317
9.5.	Conclusiones	324

9

Influencia de Cl en catalizadores Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer- Tropsch

9.1. Introducción.

Una de las líneas de investigación seguidas durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral y que compone el último Capítulo de la misma, se centra en el estudio del efecto de la adición controlada de Cl en catalizadores de Ru para FTS. Dichas investigaciones se iniciaron cuando se comprobó que los catalizadores de Ru/Al₂O₃ preparados a partir del precursor clorado de Ru, RuCl₃, presentaban una actividad catalítica

superior a los catalizadores preparados con $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. En resumen, se observó que ambos catalizadores tenían un tamaño de partícula de Ru similar de ~ 2 nm (obtenidos mediante una distribución de tamaños de partícula con imágenes (HAADF-STEM)). El catalizador preparado a partir de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (catalizador *4-Ru*, Capítulo 7) presentó una actividad catalítica inicial en la reacción de hidrogenación de CO de $10.3 \text{ mmol CO h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ (523 K, 4.04 MPa de presión total, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, 3000 mL $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) mientras que el catalizador preparado a partir de RuCl_3 presentó una actividad catalítica inicial de $39.6 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ (523 K, 4.04 MPa de presión total, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, 3000 mL $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Los resultados XPS mostraron que la relación Cl/Ru era superior en el caso del catalizador preparado con RuCl_3 .

Considerando estos resultados, en la bibliografía se encontraron conclusiones diferentes sobre la influencia que ejerce el Cl en los catalizadores activos en FTS. En este sentido se encuentra ampliamente aceptado que la presencia de Cl inhibe la adsorción de H_2 y CO en las partículas de Ru [218-220], pero sorprendentemente promueve la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO con catalizadores basados en Ru [83, 114, 115, 221]. Así, Mieth *et al.* [114] observaron que, para un mismo tamaño de partícula de Ru en catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el TOF aumentaba de 0.005 a 0.145 s^{-1} en la reacción de hidrogenación de CO cuando el catalizador contenía $321 \text{ } \mu\text{mol Cl g}_{\text{cat}}^{-1}$. Por el contrario, algunos autores sostienen que el Cl no tiene ningún efecto en la actividad catalítica de catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en FTS [219] o que el efecto que tienen es

negativo en catalizadores Ru/SiO₂ [222]. En este último caso, Iyagba *et al.* [222] mostraron que la velocidad de conversión de CO disminuía de 3.1 a 1.9, 1.7 y 1.2 $\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ cuando la relación Cl/Ru aumentaba de 0 a 0.01, 0.3 y 1.0 respectivamente.

Un estudio reciente con catalizadores de Co/NiAl₂O₄ ha demostrado que la adición de Cl promueve la actividad catalítica en FTS, sin embargo aún no se ha demostrado qué papel desempeña el Cl en la promoción de la actividad catalítica ni se ha establecido la estabilidad de dichos iones en condiciones de reacción [221].

En este último Capítulo de esta Tesis Doctoral se estudia la influencia de la presencia de Cl en el rendimiento catalítico de los catalizadores de Ru/Al₂O₃ en la síntesis Fischer-Tropsch mediante la adición controlada de Cl. El objetivo fundamental es comprobar cómo afecta el Cl a la naturaleza de las partículas de Ru, estado de oxidación, tamaño y consecuentemente, a la adsorción y reactividad de CO en dichas partículas de Ru. Se estudiará además la estabilidad de los iones Cl⁻ durante el transcurso de la reacción FTS.

9.2. Materiales y preparación de los catalizadores.

Los precursores catalíticos utilizados en el desarrollo de este estudio fueron preparados a partir de Ru(NO)(NO₃)₃ (31.30 % Alfa Aesar) y γ -Al₂O₃ (240 m² g⁻¹). La adición de cloro se llevó a cabo utilizando NH₄Cl (Fluka >99.5 %). Se prepararon 4 precursores catalíticos mediante la técnica de

impregnación a humedad incipiente. Para ello, se disolvió en H₂O destilada la cantidad necesaria del precursor de Ru para obtener un contenido en peso del 3 % de Ru y la cantidad necesaria de NH₄Cl para obtener una serie de catalizadores con una relación atómica final de Cl/Ru igual a 0, 1, 5 y 10. Posteriormente se secó cada sólido a temperatura ambiente durante 12 h. Previo a la reacción FTS y a la caracterización de los materiales, los precursores catalíticos fueron tratados *in situ* en una corriente de 20 mL min⁻¹ de H₂ a 523 K (10 K min⁻¹) y presión atmosférica durante 1 h.

Los distintos precursores catalíticos se denominaron **X-Cl** donde **X** es **0**, **1**, **5** o **10** en función de la cantidad de Cl que se añadió durante la preparación.

9.3. Resultados y discusión.

9.3.1. Medidas de actividad catalítica.

Se midió la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO de los distintos precursores catalíticos en un reactor tubular de lecho fijo siguiendo el protocolo descrito en los capítulos anteriores. La temperatura de reacción fue 523 K, la velocidad espacial del gas alimento GHSV fue 3000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, se utilizó una relación H₂/CO=2 y una presión total de 4.04 MPa.

La Figura 9.1 muestra la variación de la velocidad de conversión de CO de los distintos catalizadores en función del tiempo.

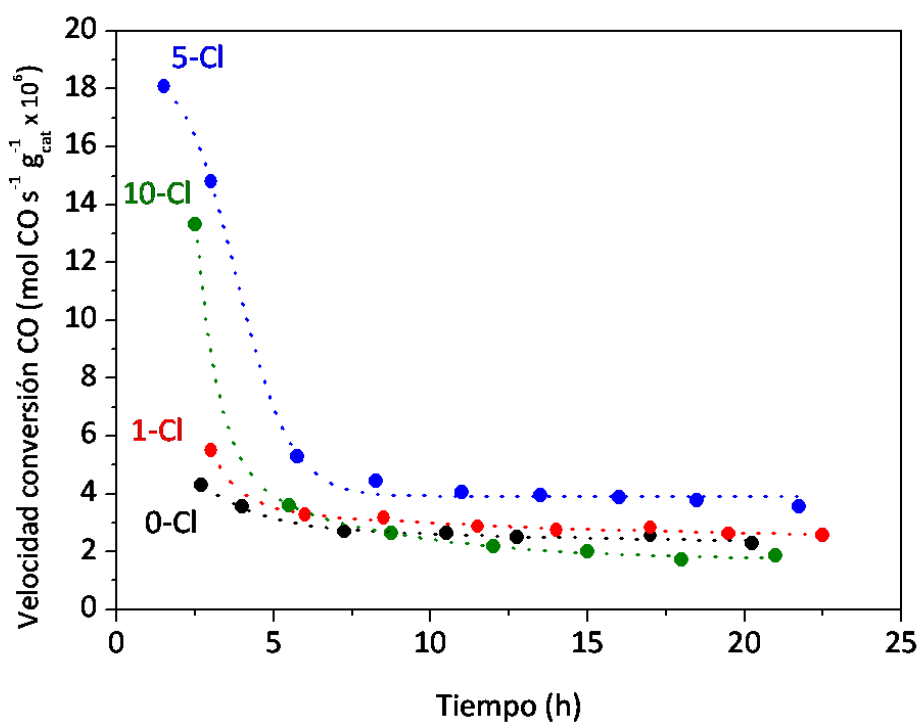


Figura 9.1. Velocidad de conversión de CO de los distintos catalizadores en función del tiempo.

Como se observa en la Figura 9.1, los catalizadores 5-Cl y 10-Cl presentan una elevada actividad inicial comparada con el catalizador que no contiene Cl (0-Cl) o al que tiene una relación Cl/Ru =1. Esto indica que el Cl tiene un marcado efecto promotor en la velocidad de conversión de CO inicial de los catalizadores Ru/Al₂O₃ en la síntesis FTS. Sin embargo, después de 5–8 h de reacción, los catalizadores 5-Cl y 10-Cl pierden esta elevada actividad catalítica y muestran la misma velocidad de reacción que los catalizadores 0-Cl y 1-Cl. La Figura 9.2 muestra la producción de

hidrocarburos y la producción de CO_2 en función del tiempo para los distintos catalizadores estudiados.

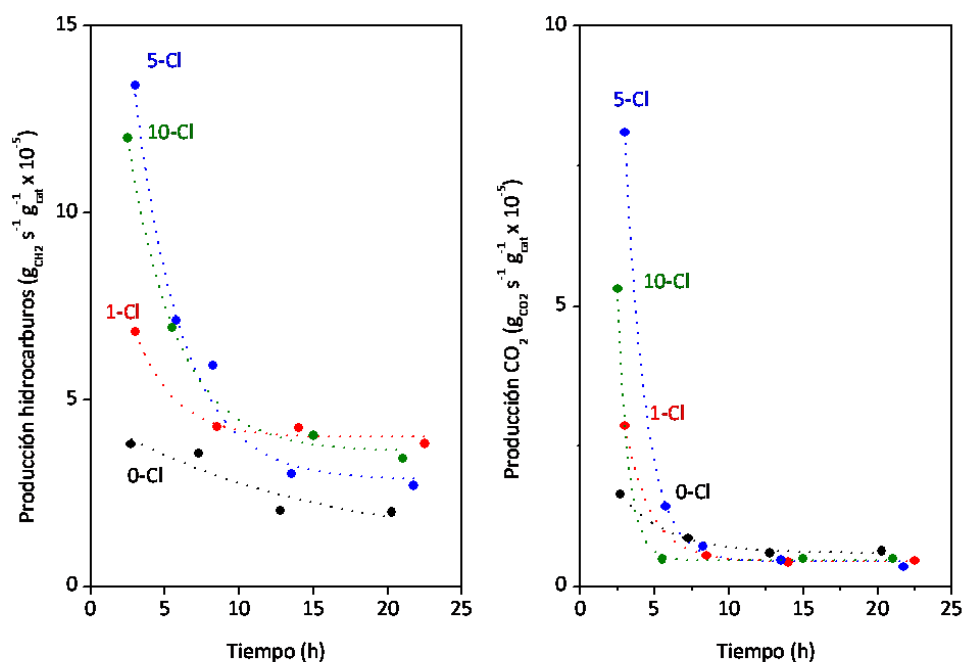


Figura 9.2. Producción de hidrocarburos y de CO_2 en función del tiempo.

Como se observa en la Figura 9.2, la elevada actividad inicial de los catalizadores conlleva tanto la formación de hidrocarburos como de CO_2 . A medida que transcurre la reacción y la velocidad de conversión de CO es menor (como se vio en la Figura 9.1), la producción de productos disminuye. La Figura 9.3 muestra la selectividad a los distintos productos obtenidos. Para el cálculo de la selectividad de las fracciones C_1 , $\text{C}_2\text{-C}_5$ y C_{6+} , el CO_2 ha sido excluido.

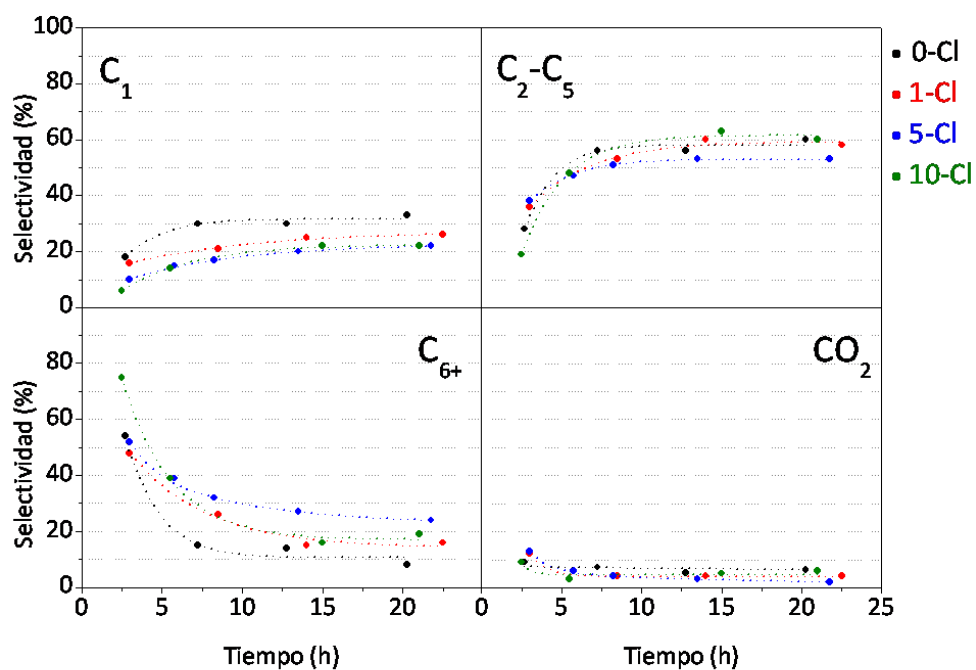


Figura 9.3. Selectividad a los distintos productos.

Como se observa en dicha figura, una vez alcanzado el estado estacionario, la selectividad a CO₂ es inferior al 5 % en todos los casos. Dado los valores tan bajos de selectividad a CO₂ que se obtienen, a priori no se puede establecer que haya una relación directa entre la adición de Cl y la producción de CO₂. Sin embargo, sí se observa claramente que la muestra que no contiene Cl (0-Cl) presenta una mayor selectividad a CH₄ y menor selectividad a la fracción de hidrocarburos de mayor peso molecular C₆₊ con respecto a las muestras que sí contienen Cl. Los catalizadores 5-Cl y 10-Cl fueron los que mayor selectividad proporcionaron a productos C₆₊.

Además, se observó que en las fracciones C_2-C_5 y C_{6+} , la relación olefina lineal respecto a la parafina lineal es superior en las muestras cloradas. Como indicativo de la olefinicidad de los productos obtenidos, la Figura 9.4 muestra la relación entre propeno ($C_3=$) y propano (C_3) obtenida en función del tiempo de reacción.

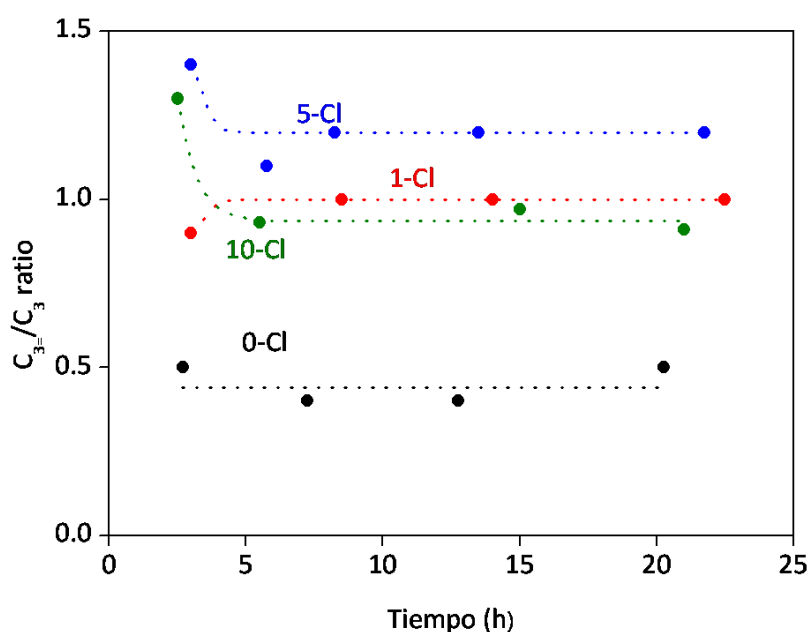


Figura 9.4. Relación propeno/propano en función del tiempo.

Como se observa en la Figura 9.4, la adición de Cl promueve la formación de productos insaturados, los cuales son importantes desde el punto de vista de la industria química. Sin embargo, no se ha observado ninguna relación directa entre la proporción 1-olefina/n-parafina y la cantidad de Cl presente en el catalizador.

9.3.2. Estudio DRIFT en condiciones de reacción FTS a presión atmosférica.

Con el objetivo de identificar el efecto del Cl sobre los distintos centros de adsorción de CO a temperatura ambiente y a temperatura de reacción se llevó a cabo un estudio utilizando la técnica DRIFT. Adicionalmente, se han llevado a cabo experimentos de hidrogenación de CO con el fin de identificar la evolución de las bandas de adsorción de CO, definir la reactividad de las mismas y comprobar la evolución superficial de los catalizadores en la reacción FTS. Para una mejor comprensión de los experimentos llevados a cabo se han separado en tres secciones. A continuación se detalla el protocolo llevado a cabo en cada tipo de experimento y los resultados obtenidos.

9.3.2.1. Adsorción de CO a temperatura ambiente y a 473 K.

Los catalizadores se trataron *in situ* en la celda DRIFT siguiendo el mismo protocolo previo a la reacción en el reactor de lecho fijo. Se redujo la muestra con H₂ (20 mL min⁻¹) a 523 K (10 K min⁻¹) y presión atmosférica durante 1 h. Posteriormente se cambió el flujo de H₂ por un flujo de He y se limpió la superficie del catalizador durante 30 min. Se bajó la temperatura de la celda a temperatura ambiente y se llevó a cabo la adsorción de CO. Para ello se pasó un flujo de CO/Ar (5 %vol. CO, 20 mL min⁻¹) durante 30 min. Después se volvió a pasar He durante 30 min para eliminar el CO de la atmósfera de la celda. La Figura 9.5 muestra los espectros obtenidos de adsorción de CO sobre Ru para cada catalizador estudiado.

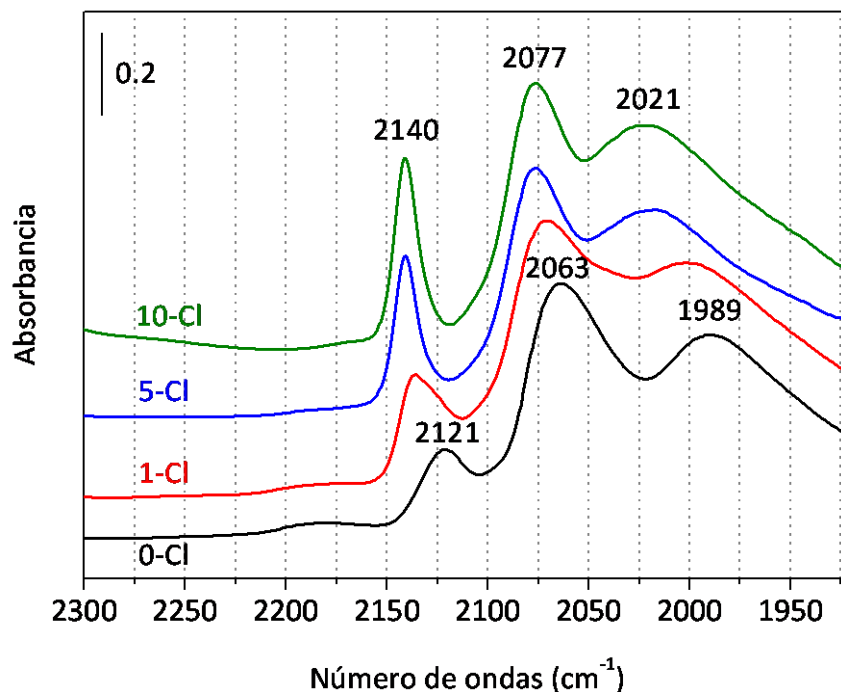
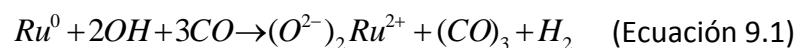


Figura 9.5. Espectro IR de la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre los catalizadores reducidos.

El espectro IR obtenido tras la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre los catalizadores reducidos es similar en todos los casos y muestra tres bandas. En la muestra 0-Cl, la posición de estas bandas es 1989, 2063 y 2121 cm^{-1} . Se ha establecido ampliamente en la bibliografía que cuando se adsorbe CO a temperatura ambiente en una muestra dispersa y reducida de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aparecen tres bandas como consecuencia de la adsorción de CO en tres tipos de centros de adsorción y que aparecen en torno a 1990–2060, 2080 y 2140 cm^{-1} . Así las especies de CO adsorbidas linealmente a Ru ($\text{Ru}^0\text{-CO}$) dan lugar a una banda de adsorción en torno a 1990–2060 cm^{-1} y cuya posición depende de la cantidad de CO adsorbida

[159]. Respecto a las especies que aparecen a mayores números de ondas, en torno a 2080 y 2140 cm^{-1} , se acepta que se tratan de especies de CO adsorbidas a Ru con menor densidad electrónica o dicho de otra forma, a Ru parcialmente oxidado ($\text{Ru}^{\delta+}$) [158, 159, 223, 224]. Sin embargo, existe una amplia discusión sobre la naturaleza exacta de estas especies de Ru. En la bibliografía se ha encontrado que las bandas que aparecen en torno a 2140 y 2080 cm^{-1} son debidas a la adsorción de más de una molécula de CO en centros de Ru de baja coordinación situados en las esquinas de las partículas de Ru [212], o bien a la vibración de tensión simétrica y asimétrica de dos moléculas de CO, es decir, al gem-dicarbonilo $\text{Ru}^1(\text{CO})_2$ [225]. Chen *et al.* [223] propusieron que se debía a especies diferentes de Ru, ya que sus experimentos verificaron que la intensidad relativa entre ambas bandas variaba en función de los tratamientos en distintas atmósferas a los que sometió los catalizadores de Ru/SiO₂. Concluyeron que la banda a 2080 cm^{-1} se debe a especies $\text{Ru}(\text{CO})X_m$ y que la banda a 2140 cm^{-1} se debe a especies $\text{Ru}(\text{CO})_nX_m$, donde X son especies coadsorbidas tales como H₂O (OH), O o Cl. Solymosi *et al.* [224] concluyeron que la elevada energía del enlace Ru-CO produce una *interrupción del enlace Ru-Ru*, formándose centros de Ru donde el CO se adsorbe de diferentes formas. La presencia de especies OH de la alúmina induce a que se produzca este fenómeno [224]. Este fenómeno también ha sido descrito por varios autores [152, 158, 159, 169] y se representa mediante la Ecuación 9.1 (Ecuación 4.1 de la Sección 4.3.2 del Capítulo 4 de esta Memoria).



Como se indicó anteriormente, en la Figura 9.5 se observa cómo los 4 catalizadores muestran un espectro IR similar pero como a medida que aumenta la cantidad de Cl añadida al catalizador, las bandas de adsorción de CO se desplazan a mayores números de ondas. Esto indica que el CO se adsorbe en centros de menor densidad electrónica y se puede explicar teniendo en cuenta que el Cl, que es un elemento electronegativo, disminuye la densidad electrónica de la superficie de las partículas de Ru [218].

Después de la adsorción de CO y posterior tratamiento con He a temperatura ambiente, se incrementó la temperatura de la celda hasta 473 K y después de 30 min bajo un flujo de He se volvieron a registrar los espectros IR. La Figura 9.6 muestra los espectros obtenidos en cada uno de los casos.

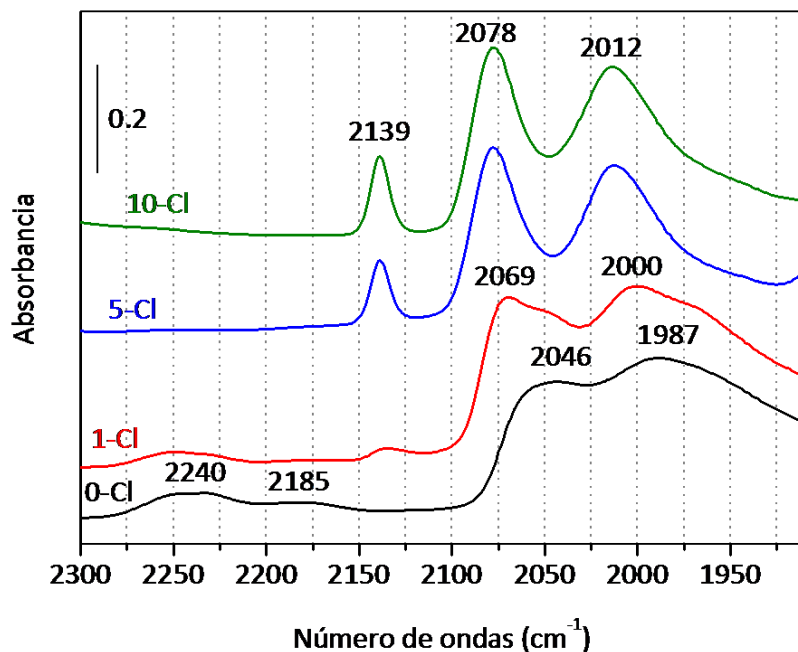


Figura 9.6. Espectro IR después de la adsorción de CO a temperatura ambiente y limpieza con He a 473 K.

Como se observa en la Figura 9.6 los espectros de las muestras 5-Cl y 10-Cl son similares a los espectros obtenidos después de la adsorción de CO a temperatura ambiente (Figura 9.5). Aparecen tres bandas de adsorción de CO. Las dos primeras, a 2139 y 2078 cm⁻¹, aparecen en la misma posición que en los espectros IR tomados a temperatura ambiente. La tercera banda, que se asignó a CO adsorbido linealmente a Ru, se ha desplazado a menor número de ondas y puede ser debido a la menor interacción dipolo-dipolo entre moléculas de CO consecuencia de la desorción de parte del CO adsorbido [159].

Por el contrario, la muestra 0-Cl presenta un espectro IR diferente. Se observan dos bandas a mayores número de ondas, 2240 y 2185 cm^{-1} y que se atribuyen a la adsorción de CO en los centros ácidos Al^{3+} del soporte [152] y dos bandas más anchas a 2046 y 1987 cm^{-1} . Esta última banda también aparecía en el espectro IR tomado a temperatura ambiente. Las bandas a 2140 y 2077 cm^{-1} han desaparecido completamente.

La muestra 1-Cl presenta un espectro con bandas que están presentes tanto en la muestra 5-Cl como en la 0-Cl. La intensidad de la banda a 2135 cm^{-1} ha disminuido pero no llega a desaparecer por completo (como en la muestra 0-Cl). La banda a 2077 cm^{-1} se desplaza a menor número de ondas, 2069 cm^{-1} . También aparece una banda a 2248 cm^{-1} que anteriormente se atribuyó a especies de CO adsorbidas sobre centros ácidos Al^{3+} del soporte.

Estos resultados experimentales indican que cuando el CO se adsorbe a temperatura ambiente, lo hace sobre tres tipos de centros de adsorción, caracterizados por tres bandas a 2140–2120 cm^{-1} , 2080–2060 cm^{-1} y 2020–1990 cm^{-1} . Las dos primeras bandas se han asignado a CO adsorbido sobre Ru parcialmente oxidado ($\text{Ru}^{\delta+}$) y la tercera se ha asignado a CO adsorbido linealmente sobre Ru ($\text{Ru}^0\text{-CO}$). Cuando se incrementa la temperatura de desorción de CO en atmósfera de He hasta 473 K, las muestras 5-Cl y 10-Cl mantienen estas tres bandas en el mismo número de onda, lo que significa que dichas especies de CO adsorbido en $\text{Ru}^{\delta+}$ son estables a esa temperatura, 473 K. En cambio, en las muestras 0-Cl y 1-Cl, las bandas a 2135 y 2121 cm^{-1} desaparecen y aparecen nuevas bandas en la región

2240, 2185 y en la región 2060–1990 cm⁻¹. Esto indica que, en estas muestras, la adsorción de CO en estos centros Ru^{δ+} es más débil, desorbiéndose el CO al aumentar la temperatura.

Como ya se mencionó anteriormente, la adsorción de CO en presencia de grupos OH, O o Cl produce cambios estructurales en el Ru dando lugar a la aparición de centros de adsorción de CO cuya banda característica aparece centrada a 2140-2120 cm⁻¹. Este fenómeno ha sido descrito en la bibliografía como “adsorción oxidativa de CO sobre Ru⁰” [224, 226]. En la muestra 0-Cl y 1-Cl, la adsorción de CO en estos centros es muy débil y al incrementarse la temperatura de desorción se eliminan estos centros de adsorción, o dicho de otra forma, el CO no se adsorbe en estos centros. Por el contrario, en las muestras 5-Cl y 10-Cl, cuando se incrementa la temperatura de desorción, la banda se mantiene lo que indica que el enlace es más fuerte en estos dos casos.

9.3.2.2. Hidrogenación de CO adsorbido a 473 K.

En el apartado anterior se comprobó que tras la evacuación en He, en las muestras 5-Cl y 10-Cl las bandas a 2138 y 2077 cm⁻¹ permanecen estables, sin embargo es preciso comprobar si dichas especies son activas en la reacción FTS. Para comprobarlo, se sustituyó el flujo de He por un flujo de H₂ diluido en He (10 %vol. H₂) y se registraron espectros IR cada 30 s. La Figura 9.7 muestra la evolución de las bandas en el intervalo de tiempo de 0 a 10 min.

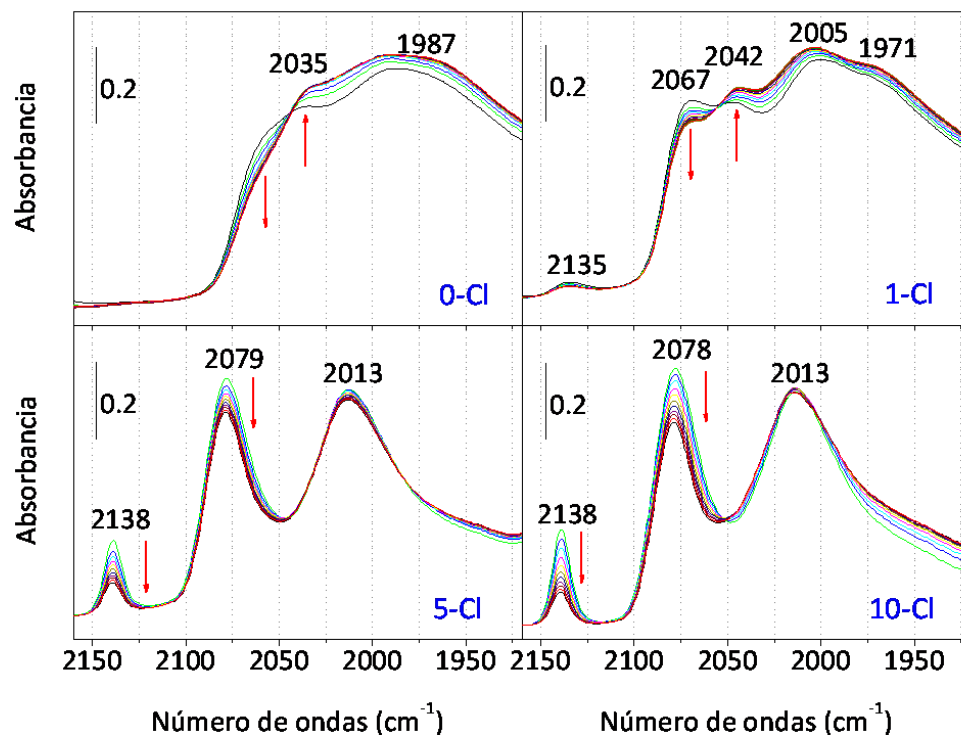


Figura 9.7. Evolución de las bandas IR de adsorción de CO durante la hidrogenación a 473 K del CO previamente adsorbido.

Como se observa en los espectros IR de las muestras 0-Cl y 1-Cl, durante la adición de H_2 , desaparecen las bandas que aparecen a mayores números de ondas y se incrementan las bandas cercanas a la región Ru^0-CO ($2060-1990\text{ cm}^{-1}$). Por el contrario, en las muestras 5-Cl y 10-Cl, las bandas que aparecen a 2138 y 2077 cm^{-1} ya no son estables en presencia de H_2 y comienzan a desaparecer. Al contrario que ocurre en las otras dos muestras, 0-Cl y 1-Cl, estas bandas desaparecen pero no aparece ninguna banda en otra región del espectro. En ambas muestras, la banda de Ru^0-CO que aparece a 2013 cm^{-1} permanece inalterada.

Este experimento muestra cómo las bandas que han sido asignadas a CO fuertemente adsorbido en Ru parcialmente oxidado (Ru^{δ+}) por la presencia de Cl (2138 y 2079 cm⁻¹) se consumen en presencia de H₂, sin embargo esto no demuestra que realmente éstas sean las especies activas en la síntesis FTS. Para comprobarlo, se tomó como referencia la muestra 5-Cl y se hizo un nuevo experimento en el que a la salida de la celda DRIFT se acopló un espectrómetro de masas para intentar identificar si se obtiene algún producto FTS durante la hidrogenación de las bandas a 2138 y 2077 cm⁻¹. Los fragmentos *m/z* que se registraron fueron los siguientes: H₂ (2), He (4), CH₄ (15), H₂O (18), CO (28) y CO₂ (44). A continuación se describe el protocolo del experimento llevado a cabo. La muestra se trató con H₂ a 523 K durante 1 h. Posteriormente se limpió la muestra con He a 523 K durante 30 min, se adsorbió CO durante 15 min a temperatura ambiente y se volvió a pasar He durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente se subió la temperatura a 473 K y se mantuvo el flujo durante 20 min más. La Figura 9.8 muestra los espectros IR registrados en este protocolo.

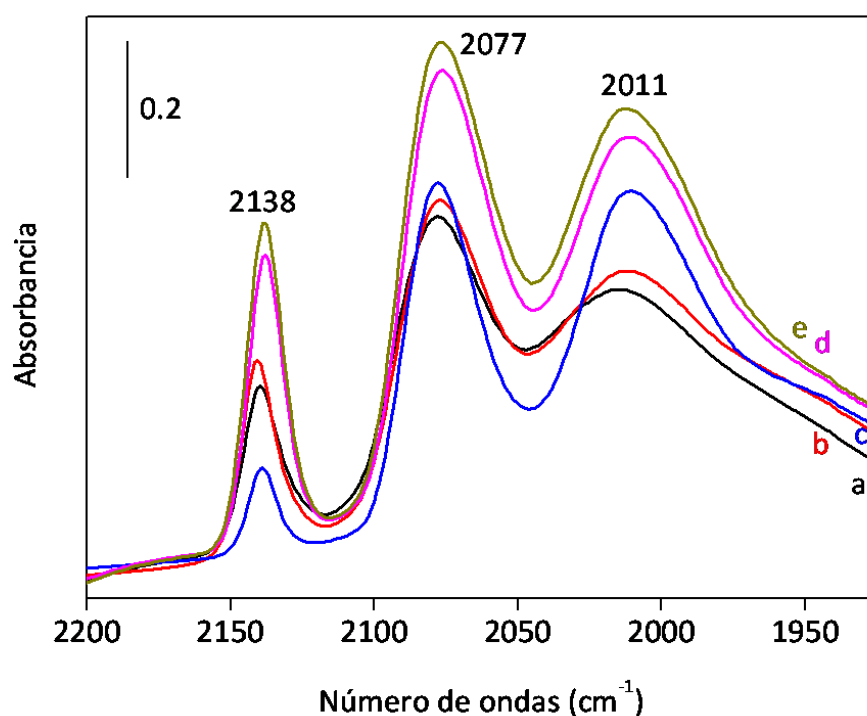


Figura 9.8. Espectro IR después de: a) adsorción de CO a temperatura ambiente durante 15 min, b) limpieza con He a temperatura ambiente durante 30 min y c) a 473 K durante 10 min, d) readsorción de CO a 473 durante 5 min y e) durante 15 min.

Como se observa en la Figura 9.8, después de adsorber CO a temperatura ambiente (a) y posterior limpieza con He a temperatura ambiente (b) y a 473 K (c), los espectros IR obtenidos son similares a los que ya se han comentado en las Figuras 9.5 y 9.6. Se obtienen tres bandas de adsorción de CO a 2138, 2077 y 2011 cm⁻¹ que ya se han asignado previamente a la adsorción de CO en distintas especies de Ru. El hecho de que las bandas que aparecen a 2138 y 2077 cm⁻¹ permanezcan en dicha posición mientras se pasa un flujo de CO (d y e) indica que estas especies

de Ru parcialmente oxidado ($\text{Ru}^{\delta+}$) son estables y que la atmósfera reductora de CO no reduce estas especies. Tanto en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral como en la literatura [224], se ha comentado que la atmósfera reductora de CO/H₂ provoca la reducción de estas especies, sin embargo, este experimento muestra que, bajo una atmósfera reductora de CO en ausencia de H₂, las partículas de Ru presentan centros de adsorción de CO donde el Ru está parcialmente oxidado y que dichas especies son estables.

La Figura 9.9 muestra la evolución de m/z registrada cuando se limpió la muestra con He a temperatura ambiente y a 473 K. La corriente registrada de cada m/z fue normalizada respecto a la presión de la cámara de vacío.

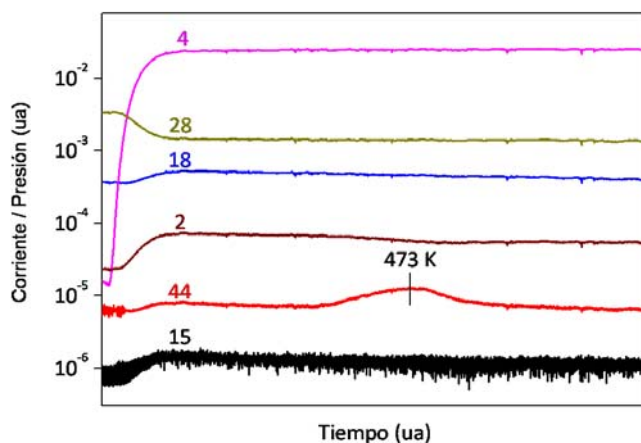


Figura 9.9. Evolución de m/z durante el tratamiento con He después de la adsorción de CO a temperatura ambiente y posterior incremento de temperatura hasta 523 K.

Como se observa en la Figura 9.9, durante la limpieza con He del CO adsorbido a temperatura ambiente y posterior incremento de la temperatura hasta 473 K, no se observa la formación de ningún producto. Sin embargo, cuando la temperatura de desorción es próxima a 473 K sí se forma CO_2 .

Después de la adsorción de CO a 473 K se pasó una corriente de H_2 durante 10 min a 473 K, He a 473 durante 10 min y después se volvió a reabsorber CO a 473 K. La Figura 9.10 muestra los espectros IR recogidos durante el protocolo que se acaba de explicar.

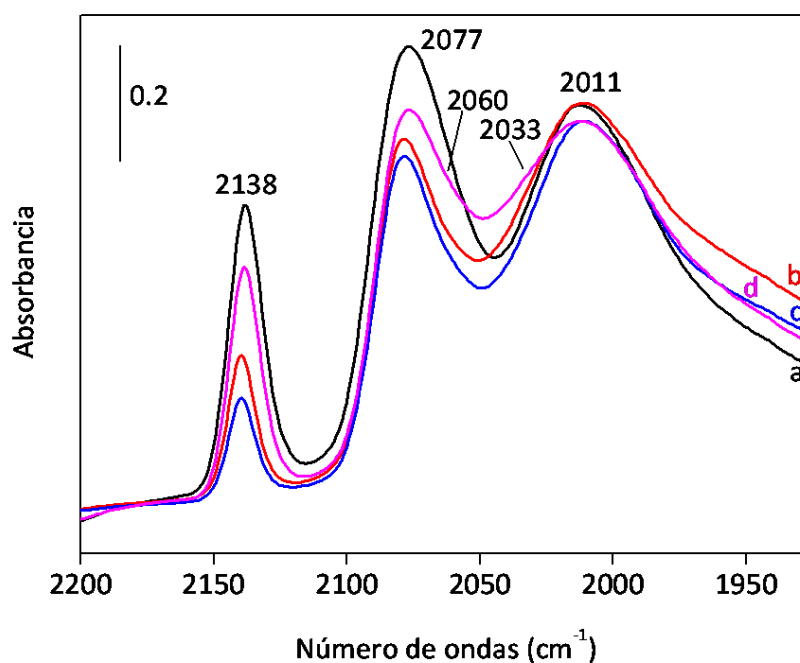


Figura 9.10. Espectros IR de la muestra 5-Cl después de: a) adsorción de CO a 473 K durante 15 min, b) hidrogenación del CO adsorbido a 473 K durante 10 min, c) limpieza con He a 473 K durante 10 min y d) readsorción de CO a 473 K durante 10 min.

Como se observa en la Figura 9.10, después de la hidrogenación del CO durante 10 min (b), disminuye la intensidad de las bandas que aparecen a 2138 y 2077 cm⁻¹, mientras que la intensidad de la banda a 2011 cm⁻¹ permanece inalterada. Después de la limpieza con He a 473 K (c), permanecen las tres bandas en la misma posición. Cuando se reabsorbe CO a 473 K (d). Aumenta la intensidad de las tres bandas de adsorción de CO y se mantienen en la misma posición. Sin embargo, la intensidad de las bandas 2138 y 2077 cm⁻¹ no se recupera totalmente, y aparecen además bandas de adsorción a 2060 y 2033 cm⁻¹.

La Figura 9.11 muestra la evolución m/z registrada durante este experimento.

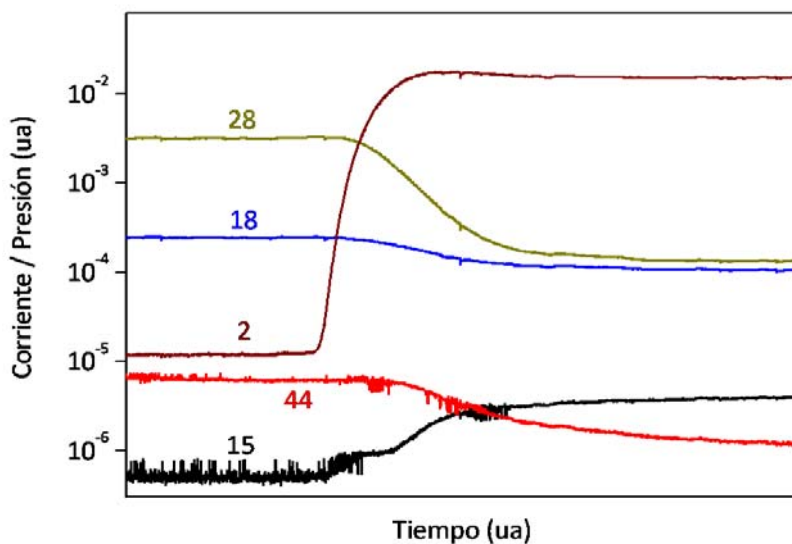


Figura 9.11. Evolución m/z durante la hidrogenación del CO adsorbido a 473 K.

Como se observa en la Figura 9.11, la adición de H_2 conlleva la formación de CH_4 ($m/z=15$), lo cual indica que el catalizador a dicha temperatura está siendo activo en la formación de uno de los productos FTS. Teniendo en cuenta que en la Figura 9.10 (espectros a y b) se observó que las bandas 2138 y 2077 cm^{-1} disminuyeron su intensidad durante la hidrogenación mientras que la banda 2011 cm^{-1} no varió, se puede concluir que las especies de CO adsorbidas asociadas a dichas bandas, 2138 y 2077 cm^{-1} , son las responsables directas de la formación del CH_4 que se observa en el espectrómetro de masas.

El hecho de que después del tratamiento con He y posterior readsorción de CO a 473 K (Figura 9.10, espectro d) las bandas 2138 y 2077 cm^{-1} no se recuperen completamente sugiere que una fracción de estos centros de adsorción ha dejado de estar disponible, por lo que la adsorción de CO no se produce. Por otro lado han aparecido bandas a 2060 y 2033 cm^{-1} . Los resultados sugieren que los centros $Ru^{\delta+}$ pierden la capacidad de adsorber CO a medida que se hidrogena el CO adsorbido. Es necesario comprobar si la disminución en la capacidad para adsorber CO se debe a la formación de coque [219] o a que el Cl se elimina en reacción [222]. En cualquiera de los dos casos, ya no existe la posibilidad de interacción del Cl con el Ru, de modo que el Ru que participa en estos centros deja de estar parcialmente oxidado y la banda de adsorción de CO aparece a valores propios de la región de Ru^0 -CO $2060\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$.

Para una comprobación más exhaustiva de la evolución de las bandas del CO adsorbido en Ru durante FTS es necesario realizar experimentos FTS *in situ* durante un periodo de tiempo mayor en el rango de las horas de reacción. Este tipo de experimentos se detallan en el apartado siguiente

9.3.2.3. Reacción FTS *in situ* a 523 K y presión atmosférica.

Como se comentó anteriormente, se han llevado a cabo experimentos de hidrogenación de CO a 523 K y presión atmosférica durante varias horas con objeto de monitorizar la evolución de las bandas de adsorción de CO. Para ello, después de tratar las muestras con H₂ a 523 K durante 1 h (mismo protocolo que en los experimentos anteriores y que en las medidas de actividad catalítica en el reactor tubular de lecho fijo), se pasó una corriente de H₂/CO/Ar (5/2.5/47.5 % vol.) durante 4 h y se registraron espectros IR a lo largo de este período. La Figura 9.12 muestra los espectros IR obtenidos con cada uno de los catalizadores.

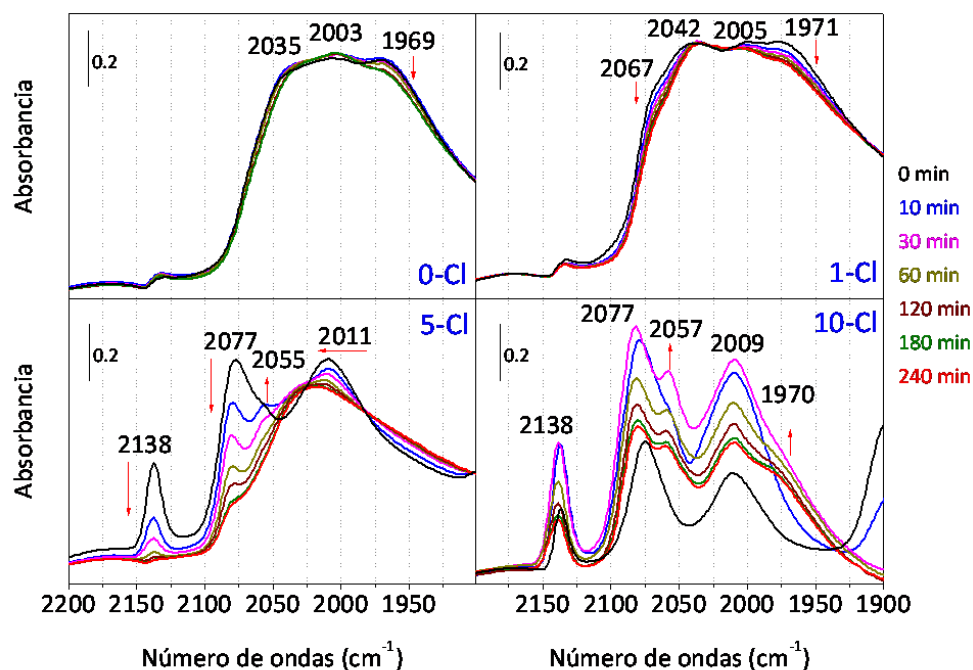


Figura 9.12. Evolución de los espectros IR en condiciones FTS a 523 K y presión atmosférica con el tiempo.

En la Figura 9.12 se observa como en atmósfera de H_2/CO a 523 K las muestras 0-Cl y 1-Cl muestran un espectro similar. Este espectro se puede definir como una banda muy ancha en el intervalo de 2050–1970 cm^{-1} y que es el resultado de la contribución de varias bandas de adsorción de CO. Aunque es cierto que hay ligeras variaciones en las bandas, prácticamente y desde el inicio de la reacción, el espectro IR no varía con el tiempo. Esto indica que desde el instante inicial de la reacción existen especies de Ru-CO estables en el tiempo. Estas especies se encuentran en el intervalo de las

especies que se han asignado a CO adsorbido linealmente a Ru (2060–1990 cm⁻¹).

Por el contrario, la evolución de los espectros IR de la muestra 5-Cl y 10-Cl muestra variaciones en la intensidad y la aparición de nuevas bandas de adsorción de CO. En la muestra 5-Cl se observa claramente que la intensidad de las bandas 2138 y 2077 cm⁻¹ disminuyen a medida que transcurre la reacción y aparece una banda a 2055 cm⁻¹. También se observa cómo la banda 2011 cm⁻¹ se desplaza a mayores números de ondas y poco a poco se va formando una banda ancha con el máximo en torno a 2025 cm⁻¹. Al igual que ocurre con las muestras 0-Cl y 1-Cl, esta banda ancha es el resultado de la contribución de varias bandas.

En la muestra 10-Cl, se observa la aparición de nuevas bandas 2057 y 1970 cm⁻¹ mientras que la posición de las bandas a 2138, 2077 y 2009 cm⁻¹ permanece inalterada. Sí se observa sin embargo, cómo la intensidad relativa de las bandas 2138, 2077 y 2009 cm⁻¹ disminuye respecto a la intensidad de las bandas 2057 y 1970 cm⁻¹. Esto significa que el espectro IR también está evolucionando hacia la banda ancha que se mencionó antes. Hubiera sido necesario tomar espectros IR a mayores tiempos para comprobar que las bandas de CO evolucionan hacia una única banda ancha centrada en la región 2060–1990 cm⁻¹ propia de las especies de CO adsorbido linealmente sobre Ru.

Estos experimentos revelan que las distintas muestras presentan un espectro de adsorción de CO distinto en función de la cantidad de Cl que se

ha añadido. La presencia de Cl estabiliza la formación de centros de adsorción de CO sobre Ru parcialmente oxidado estables a la temperatura de reacción (523 K) y muy activos en FTS. Sin embargo, a medida que transcurre la reacción, los espectros IR evolucionan hacia el mismo tipo de espectro. Este espectro está formado por una única banda ancha cuyo máximo se encuentra en la región de las especies $\text{Ru}^0\text{-CO}$.

A continuación se comprobó si el espectro IR inicial de las muestras cloradas se recupera tras la limpieza de la atmósfera de reacción y posterior adición de la misma atmósfera de H_2/CO . La Figura 9.13 muestra el espectro IR al inicio de la reacción con la muestra 5-Cl y después de finalizar el experimento, limpieza con He a 523 K durante 30 min y posterior adsorción de CO/H_2 a 523 K (FTS).

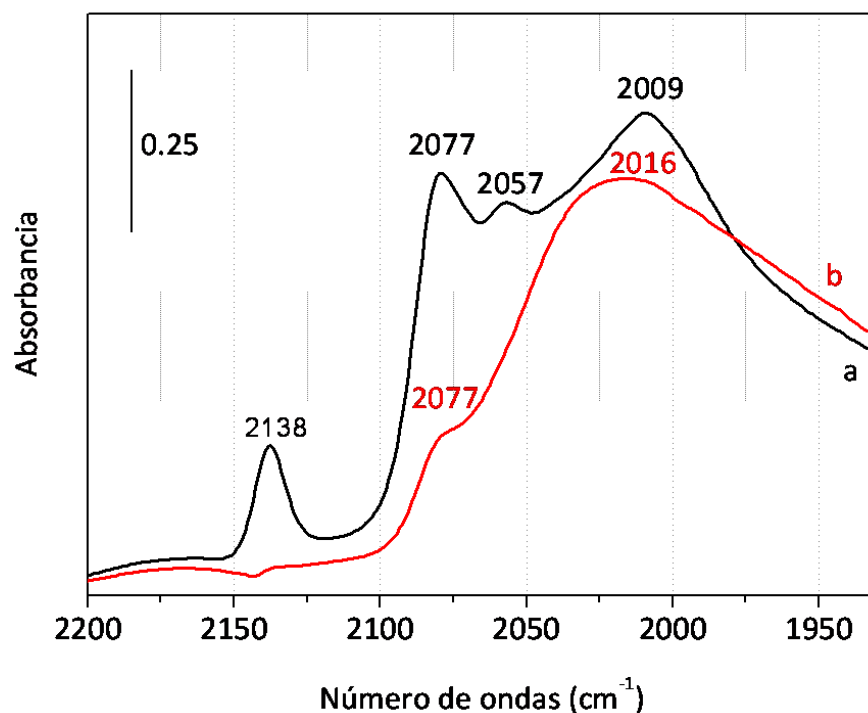


Figura 9.13. Espectro IR del catalizador 5-Cl después de 5 min de reacción (a) y después de reacción a 523 K durante 4 h, tratamiento con He a 523 K durante 30 min y posterior readsorción de CO/H₂ durante 10 min.

Tal y como se observa en la Figura 9.13, el espectro IR que se obtiene después de la adsorción de CO sobre el catalizador usado (Figura 9.13b) es diferente al espectro IR obtenido al inicio de la reacción (Figura 9.13a). En el espectro IR registrado después de la reacción (Figura 9.13b) la banda 2138 cm⁻¹ no aparece y la banda 2077 cm⁻¹ aún se mantiene, aunque con menor intensidad. La región Ru⁰-CO está dominada por una única banda centrada a 2016 cm⁻¹ similar a la que se observa en el espectro IR recogido después de 4 h de reacción (Figura 9.12, muestra 5-Cl). Esto indica que las

partículas de Ru modificadas con Cl inicialmente presentan unos centros de adsorción de CO activos en FTS que se pierden durante la reacción. La evolución del espectro IR indicaría que las especies responsables de la actividad catalítica en el estado estacionario son las especies de CO adsorbidas linealmente sobre Ru ($\text{Ru}^0\text{-CO}$).

Los espectros IR obtenidos durante la reacción de FTS y los resultados obtenidos de las medidas de actividad catalítica en el reactor de lecho fijo, indican que las muestras 0-Cl y 1-Cl presentan una actividad catalítica estable lo cual se relaciona con la estabilidad del espectro IR durante la reacción. Por el contrario, las muestras 5-Cl y 10-Cl presentan una elevada actividad catalítica inicial que se pierde a medida que transcurre la reacción. Los espectros IR de estas muestras muestran la presencia inicial de bandas a 2138 y 2077 cm^{-1} , que se ha demostrado que son las especies causantes de la elevada actividad inicial, y que a medida que transcurre la reacción, el espectro evoluciona hacia una única banda característica de especies $\text{Ru}^0\text{-CO}$ similar a lo observado para las muestras 0-Cl y 1-Cl. Como se comentó antes, se puede afirmar que estas especies $\text{Ru}^0\text{-CO}$ son las responsables de la actividad catalítica de las muestras en el estado estacionario, mientras que la elevada actividad inicial depende de la presencia de especies de CO adsorbidas en $\text{Ru}^{\delta+}$.

Después de 4 h de reacción FTS en la celda DRIFT, los espectros IR confirman que estos centros de adsorción $\text{Ru}^{\delta+}$ ya no existen. Una posible hipótesis es que la elevada actividad de estos centros conlleve la formación

de coque que se deposite en estos centros impidiendo la readsorción de CO. Otra hipótesis es que el Cl se elimine con la atmósfera de reacción. En cualquier caso, la presencia de coque así como la eliminación de Cl hace que las partículas de Ru dejen de estar influenciadas por los grupos Cl (dejan de existir los centros Ru^{δ+}) y aparecen bandas de adsorción de CO en la región del espectro de CO adsorbido linealmente sobre Ru (Ru⁰-CO).

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha realizado un análisis exhaustivo de XPS para comprobar la cantidad de Cl en el catalizador reducido y después de la reacción para comprobar si la cantidad de Cl permanece inalterada durante la reacción.

9.3.3. Caracterización estructural de los precursores catalíticos y de los catalizadores usados.

Como se comentó antes, se han llevado a cabo análisis XPS de las muestras reducidas previo a la reacción (H₂, 523 K, presión atmosférica) y de las muestras usadas en reacción (523 K, 4.04 MPa, H₂/CO=2). La Tabla 9.1 muestra las energías de enlace de las distintas regiones del espectro que se han registrado para los distintos elementos y la abundancia relativa de las distintas especies.

Tabla 9.1. Energía de enlace de los distintos elementos y abundancia relativa de las especies.

<i>Catalizador</i>	<i>Tratamiento^a</i>	<i>Elemento^b (región)</i>	<i>Energía de enlace (eV)</i>	<i>Ru/Al</i>	<i>Cl/Ru</i>
0-Cl	Reducido	Ru (3d _{5/2})	280.4	0.02	0.44
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	198.9		
1-Cl	Reducido	Ru (3d _{5/2})	280.5	0.02	1.56
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	199.0		
	Usado	Ru (3d _{5/2})	281.4	0.02	0.78
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	199.3		
5-Cl	Reducido	Ru (3d _{5/2})	280.6	0.02	2.87
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	199.2		
	Usado	Ru (3d _{5/2})	281.0	0.01	0.98
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	198.3		
10-Cl	Reducido	Ru (3d _{5/2})	280.6	0.02	2.49
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	199.3		
	Usado	Ru (3d _{5/2})	281.1	0.02	0.72
		Al (2p)	74.3		
		Cl (2p)	199.1		

La Tabla 9.1 muestra que en todos los catalizadores, la relación Ru/Al es similar en todos los catalizadores y además no varía significativamente durante la reacción. Este resultado sugiere que la cantidad de Ru presente en el catalizador no disminuye en el transcurso de la reacción, tal y como se comprobó en el capítulo sobre la desactivación de catalizadores de Ru (Capítulo 5 de esta Memoria). Por otro lado, se observa que a medida que aumenta la cantidad de Cl añadida, aumenta la relación atómica superficial

Cl/Ru. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores de Cl/Ru obtenidos en las muestras reducidas 5-Cl y 10-Cl, parece ser que existe un límite de saturación de Cl en estos catalizadores. Estos resultados concuerdan con otros estudios que confirman la existencia de dicho límite de saturación [222, 227], eliminándose el Cl en exceso durante el proceso de reducción en H₂ en forma de HCl [222].

Es importante reseñar que la muestra 0-Cl contiene trazas de Cl. Como ya se comentó en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral que el Ru(NO)(NO₃)₃ se prepara a partir de un precursor clorado de Ru, por lo que es probable que queden restos de dicho elemento durante la preparación de dicho precursor de Ru [134].

Por otro lado es importante resaltar que la relación Cl/Ru de las distintas muestras disminuye después de la reacción. Esto está de acuerdo a los datos reportados en bibliografía que señalan que durante la reacción FTS, el Cl se elimina con el vapor de agua formado en la reacción (*leaching*) [222]. En la muestra 1-Cl, la relación superficial Cl/Ru ha disminuido un 50 % durante la reacción. En el caso de la muestra 5-Cl y 10-Cl la disminución de la relación superficial Cl/Ru fue del 66 y del 71 % respectivamente.

9.4. Discusión de los resultados.

Los resultados de las medidas de actividad catalítica en FTS (Figuras 9.1 y 9.2) muestran que la adición de Cl a los catalizadores Ru/Al₂O₃ tiene un importante efecto promotor en el rendimiento catalítico inicial. Este efecto

es más visible en los catalizadores 5-Cl y 10-Cl, cuando, tal y como muestran los datos XPS de la Tabla 9.1, el catalizador está saturado en Cl. La Figura 9.2 indica que esta elevada actividad inicial conlleva la formación tanto de hidrocarburos como de CO₂. En el instante inicial de reacción, la selectividad a CO₂ es superior al 10 % (Figura 9.3) en todos los casos, pero a medida que transcurre la reacción, disminuye hasta valores inferiores al 5 %.

Los experimentos DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente (Figura 9.5) han demostrado que la adsorción de CO en partículas de Ru⁰ provocan la oxidación parcial del Ru (Ru^{δ+}) [224, 226]. El CO adsorbido en Ru^{δ+} es estable a temperatura ambiente y se caracteriza por la aparición de bandas en el espectro IR a 2140-2120 y 2080-2060 cm⁻¹. Cuando se aumentó la temperatura de desorción de CO a 473 K, se comprobó que en los catalizadores 5-Cl y 10-Cl, estas bandas permanecían inalteradas. Esto indica que cuando la muestra Ru/Al₂O₃ está saturada en Cl, dichas especies de Ru^{δ+}-CO son estables a dicha temperatura. El experimento de hidrogenación del CO adsorbido (Figuras 9.10) demostró que únicamente las bandas 2138 y 2077 cm⁻¹ (Ru^{δ+}-CO) disminuyeron su intensidad durante la hidrogenación mientras que la banda a 2011 cm⁻¹ (Ru⁰-CO) permaneció inalterada. La formación de CH₄ registrada en el espectrómetro de masas verificó que dichas especies se consumen porque son las responsables de la formación de CH₄ (Figura 9.11).

Para explicar la influencia del Cl en el comportamiento de los catalizadores de Ru/Al₂O₃ en la reacción de Fischer-Tropsch se recurre al modelo de adsorción de CO en metales de transición más citado en bibliografía, el modelo de Blyholder [157]. En la molécula de CO, el C está unido fuertemente al O (energía de disociación 1.06 MJ/mol). Según el modelo de Blyholder [157], el enlace metal-CO resulta de la transferencia electrónica desde el orbital molecular 5σ del CO hasta un orbital *d* vacío (simetría σ) del metal, y posterior retrodonación de un electrón desde un orbital *d* ocupado (simetría π) del metal hasta el orbital molecular vacío antienlazante 2π* de CO (Figura 9.15a).

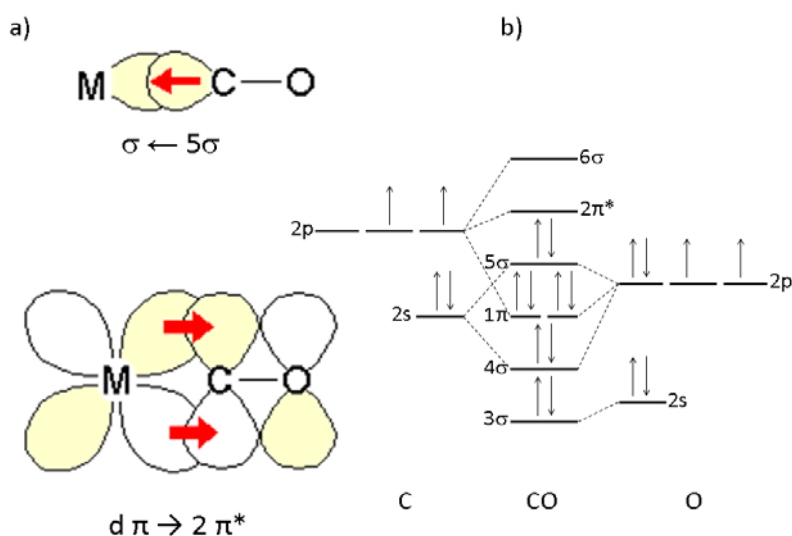


Figura 9.15. a) Modelo de Blyholder de adsorción de CO [157], b) Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de CO.

Como ya se explicó en el Capítulo 6 de esta Memoria, la reactividad de los metales de transición con la molécula de CO depende del grado de retrodonación de electrones entre el orbital d del metal y el orbital $2\pi^*$ de CO. Cuanto mayor es la retrodonación de electrones entre ambos orbitales, mayor es la fortaleza del enlace metal-C y más débil es el enlace C-O. Teniendo en cuenta que el Cl es un elemento electronegativo, cabe esperar que la densidad electrónica de las partículas de Ru sea menor. El desplazamiento a mayores números de ondas de las bandas de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el Ru a medida que aumenta la cantidad de Cl añadida indica, efectivamente, que los centros de Ru donde se adsorbe el CO poseen una menor densidad electrónica (Figura 9.5).

Los orbitales 5σ y $2\pi^*$ de la molécula de CO (Figura 9.15b) son reactivos y pueden interactuar fácilmente con metales e iones [228]. Generalmente, la molécula de CO está considerada como un aceptor de electrones π [29]. Esto implica que el proceso de retrodonación de electrones es mucho más importante que la interacción del metal con el orbital σ . Sin embargo, si el metal está cargado positivamente, esta interacción con el orbital σ se incrementa [29], produciéndose el efecto que se mencionó anteriormente de fortalecimiento del enlace Ru-C y el consecuente debilitamiento del enlace C-O.

En principio, cabe esperar que la disminución de la densidad electrónica del Ru produzca un descenso del grado de retrodonación electrónica del enlace Ru con CO, lo que provoca una disminución de la

fortaleza del enlace Ru-C y la disociación de CO está impedida. Sin embargo, y tal y como propusieron Mieth *et al.* [114], la disminución de la densidad electrónica de Ru produce una mayor transferencia electrónica desde el orbital 5σ del CO al orbital *d* del Ru, fortaleciéndose el enlace Ru-C y debilitándose el enlace C-O, favoreciéndose así su disociación.

Por otro lado, y en cuanto a la adsorción de H₂ se refiere (el otro reactivo de la reacción de Fischer-Tropsch), Lu y Tatarchuk [227, 229] demostraron que la adición de Cl a catalizadores Ru/Al₂O₃ incrementa el número de centros de adsorción de H₂ disponibles en catalizadores con un tamaño de partícula de Ru de 2.5-4.5 nm. En un principio, este estudio contradice los numerosos estudios que indican que el Cl inhibe la adsorción de H₂ sobre las partículas de Ru [202, 218-220, 230-232], por lo que la reacción FTS estaría impedida en estos catalizadores con Cl. Estos autores, realizaron varios experimentos de quimisorción de H₂ a varias temperaturas y demostraron que, efectivamente, la adsorción de H₂ en el intervalo de temperaturas de 273 a 373 K está inhibida por la presencia de Cl en la superficie de las partículas metálicas. Sin embargo, a partir de 373 K, el Cl promueve la adsorción de H₂ formando hasta 6 centros de adsorción de H₂ (adsorción activada de H₂) [227, 229].

En el estudio cinético que se realizó en el Capítulo anterior de esta Memoria se demostró que: la superficie de Ru/Al₂O₃ está saturada en CO y que la velocidad de reacción depende de la presión parcial de H₂ en el flujo alimento. Cuanto mayor es la presión parcial de H₂ mayor es la velocidad

de reacción. O dicho de otra forma, cuanto mayor es la cantidad de H adsorbido, mayor es la velocidad de reacción.

Por lo tanto, la adición de Cl a los catalizadores de Ru/Al₂O₃ promovería la actividad FTS por varios motivos: estabilizando nuevos centros de adsorción de CO sobre Ru parcialmente oxidado estables a la temperatura de reacción, los cuales fortalecen el enlace Ru-C debilitando el enlace C-O, y por otra parte creando centros de adsorción de H₂ capaces de hidrogenar el C-O disociado.

Sin embargo, la Figura 9.1 muestra que la elevada actividad inicial de los catalizadores 5-Cl y 10-Cl disminuye después de 5-8 h de reacción, alcanzándose una velocidad de reacción estable y similar a la de los catalizadores 0-Cl y 1-Cl. Los análisis XPS antes y después de reacción han mostrado que la relación Cl/Ru después de la reacción es inferior a la relación Cl/Ru inicial. Este resultado experimental está de acuerdo con resultados obtenidos previamente [222] en los que se planteó la hipótesis de que el Cl se elimina con el vapor de agua (copoducto FTS) en forma de HCl. Estos resultados indicarían que el Cl se elimina de la superficie del Ru durante la reacción, dejando de influir a la densidad electrónica de Ru, y por tanto “eliminando” los centros de adsorción sobre Ru parcialmente oxidados de alta actividad catalítica. De este modo y una vez eliminado el Cl, la actividad catalítica depende única y exclusivamente del tamaño de partícula de Ru.

A continuación se muestra un esquema que explica la influencia del Cl en catalizadores Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer-Tropsch.

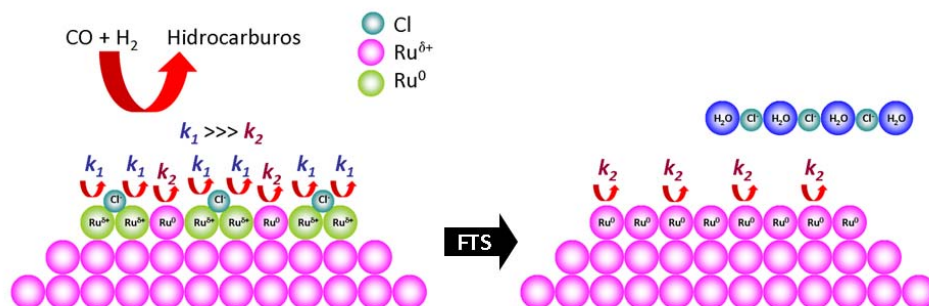


Figura 9.16. Influencia del Cl en catalizadores de Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer-Tropsch.

9.4. Conclusiones

- La adición de Cl a catalizadores Ru/Al₂O₃ tiene un efecto promotor en la reacción Fischer-Tropsch propiciando una mayor actividad catalítica y una mayor producción de hidrocarburos en las primeras horas de reacción. Después de 5-8 h de reacción se observa desactivación del catalizador alcanzando una actividad catalítica similar a la muestra sin Cl. - El efecto promotor del Cl se relaciona con el hecho de que estabiliza a la temperatura de reacción centros de adsorción de CO sobre Ru parcialmente oxidado, disminuyendo la densidad electrónica del Ru y haciendo que el enlace Ru-C sea más fuerte. Consecuentemente el enlace C-O se debilita, facilitándose así su disociación.

- La desactivación de los catalizadores modificados con Cl se debe a que el Cl se elimina con el vapor de agua formado en reacción eliminándose la adsorción de CO sobre Ru parcialmente oxidado. Una vez eliminado el Cl, la actividad catalítica depende única y exclusivamente del tamaño de partícula de Ru y es similar para todos los catalizadores estudiados.

Conclusiones generales

de la Tesis Doctoral

(General conclusions of the PhD Thesis)

Conclusiones generales de la Tesis

Doctoral

En esta Tesis Doctoral se han realizado varios estudios con catalizadores basados en Ru para la síntesis Fischer-Tropsch cuyas conclusiones principales se describen a continuación:

Efecto del soporte en la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru

El soporte juega un papel muy importante en la dispersión metálica de Ru. La dispersión de las partículas de Ru en TiO₂ Degussa P25 (45 m² g⁻¹, 80 % anatasa, 20 % rutilo) es mayor que en cualquier otro soporte inorgánico (TiO₂ 100 % anatasa 120 m² g⁻¹, SiO₂·Al₂O₃ 340 m² g⁻¹, γ-Al₂O₃ 240 m² g⁻¹, α-Al₂O₃ 4 m² g⁻¹ o SiO₂ 320 m² g⁻¹). Esto es debido a que el Ru se deposita preferentemente sobre la fase rutilo del soporte TiO₂ Degussa P25, manteniendo una alta dispersión con tamaños de partícula de Ru entre 7 y 9 nm. Este fenómeno se ha adscrito al hecho de que las fases de RuO₂ y TiO₂ presentan la misma estructura cristalina (rutilo), lo que facilita el anclaje e interacción del Ru con el soporte. Independientemente del precursor de Ru utilizado, cuando el Ru se soporta en TiO₂ Degussa P25 se obtiene un catalizador altamente activo en la reacción de Fischer-Tropsch. Cuando el Ru se soporta en otro soporte inorgánico, el rendimiento

catalítico es menor debido principalmente a la pobre dispersión obtenida en comparación con la obtenida con el soporte TiO₂ Degussa P25.

Estudios de desactivación y regeneración de Ru/TiO₂ en la síntesis Fischer-Tropsch

La formación de depósitos carbonosos (coque e hidrocarburos) en la superficie del catalizador es el principal mecanismo de desactivación en FTS cuando se usan catalizadores de Ru/TiO₂, ya que impiden la adsorción de los reactivos, CO e H₂. Durante la reacción, el Ru no sufre ningún cambio morfológico (no hay aglomeración), no se producen especies volátiles de Ru (óxidos y/o carbonilos de Ru) y no se produce la oxidación del Ru. Estos mecanismos de desactivación quedan excluidos como mecanismo de desactivación del catalizador Ru/TiO₂. El tratamiento térmico con H₂ mejora ligeramente la actividad ya que se produce la gasificación parcial de los depósitos carbonosos superficiales, permitiendo la llegada de los reactivos a los centros activos. El tratamiento térmico en aire elimina dichos depósitos en la superficie del catalizador pero modifica la morfología del Ru, destruyendo cualquier tipo de interacción entre Ti y Ru, y disminuyendo así la actividad catalítica.

Efecto del tamaño de partícula de Ru en la síntesis Fischer-Tropsch

La síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru/Al₂O₃ es una reacción sensible a la estructura. Al inicio de la reacción, la actividad intrínseca de las partículas de Ru (TOF) aumenta a medida que aumenta el

tamaño de partícula. En cambio, a medida que transcurre la reacción, la actividad intrínseca de las partículas de tamaño superior a 10 nm va disminuyendo hasta que alcanzan un valor estable. Dicho de otra forma, en el estado estacionario, la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru/Al₂O₃ es una reacción sensible a la estructura cuando el tamaño de partícula de Ru es inferior a 10 nm. En este rango (Ru <10 nm) a medida que decrece el tamaño de partícula de Ru, decrece el TOF. Para tamaños superiores de partículas (Ru >10 nm), el TOF es constante. La baja actividad intrínseca de las partículas pequeñas (Ru <10 nm) parece estar relacionada con la adsorción irreversible del CO y el consecuente bloqueo de los centros activos.

Efecto del pretratamiento en catalizadores de Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer-Tropsch

El tratamiento térmico antes de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru/Al₂O₃ influye directamente en el tamaño de partícula de Ru obtenido. El tratamiento térmico con aire o NO/Ar a 723 K fueron los tratamientos más severos puesto que el tamaño medio de partícula obtenido fue de 71 y 38 nm respectivamente. Por el contrario, los tratamientos con N₂ a 723 K y con H₂ a 773 K dieron lugar a catalizadores con un tamaño medio de partícula de Ru inferior a 15 nm. Los resultados obtenidos en las medidas de actividad catalítica demostraron que cuando el tamaño de partícula de Ru es 10 nm, el catalizador es estable y la actividad intrínseca está maximizada, así como la selectividad a la fracción de productos C₆₊.

Mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru

Durante la reacción de Fischer-Tropsch, la superficie de las partículas de Ru está saturada de CO, de modo que la velocidad de reacción depende de la presión parcial de H₂ pero no de la presión parcial de CO. La disociación de CO se produce por dos mecanismos: disociación directa de CO y disociación asistida por H₂. La disociación directa de CO se produce principalmente en los defectos de las nanopartículas de Ru, formando especies C* y O* adsorbidas fuertemente que no se hidrogenan, y por lo tanto no forman ningún producto. La disociación de CO asistida por H* se produce en las terrazas de las partículas de Ru y es la verdadera responsable de la actividad FTS.

Influencia de Cl en catalizadores Ru/Al₂O₃ para la síntesis Fischer-Tropsch

La adición de Cl a catalizadores de Ru/Al₂O₃ tiene un efecto promotor en la reacción de Fischer-Tropsch, propiciando una mayor actividad catalítica y una mayor producción de hidrocarburos en las primeras horas de reacción. Después de 5-8 h de reacción se observa desactivación del catalizador alcanzando una actividad catalítica similar a la muestra sin Cl. El efecto promotor del Cl se relaciona con el hecho de que estabiliza a la temperatura de reacción centros de adsorción de CO sobre Ru parcialmente oxidado (Ru^{δ+}-CO), disminuyendo la densidad electrónica del Ru y haciendo que el enlace Ru-C sea más fuerte. Consecuentemente el enlace C-O se debilita, facilitándose así su disociación. La desactivación de

estos catalizadores promovidos con Cl se debe a que el Cl se elimina con el vapor de agua formado en reacción. De este modo, ya no se forman especies estables $\text{Ru}^{\delta+}\text{-CO}$ y por lo tanto, la actividad catalítica depende única y exclusivamente del tamaño de partícula de Ru.

General conclusions of the PhD Thesis

Several studies with Ru-based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis have been carried out in this PhD Thesis whose main conclusions are described next:

Effect of the support on the Fischer-Tropsch synthesis with Ru-based catalysts

The support plays a key role in the metallic dispersion of Ru. The dispersion of Ru nanoparticles over TiO₂ Degussa P25 (45 m² g⁻¹, 80 % anatase, 20 % rutile) is higher than in other inorganic support (TiO₂ 100 % anatase 120 m² g⁻¹, SiO₂·Al₂O₃ 340 m² g⁻¹, γ-Al₂O₃ 240 m² g⁻¹, α-Al₂O₃ 4 m² g⁻¹ or SiO₂ 320 m² g⁻¹). This is due to Ru deposits preferentially over the rutile phase of TiO₂ Degussa P25, achieving a high dispersion degree with Ru particle size ranging between 7 and 9 nm. This phenomenon has been ascribed to the same space group of RuO₂ and rutile phase of TiO₂, which allows the accommodation of RuO₂ in the rutile structure and interacting with the support. When Ru is supported over TiO₂ Degussa P25 a highly active catalyst in the Fischer-Tropsch reaction is obtained. When Ru is supported in another inorganic support, the catalytic performance displayed is lower due to the low dispersion.

Deactivation and regeneration studies of Ru/TiO₂ in the Fischer-Tropsch synthesis

Carbonaceous deposits formation (coke and hydrocarbons) on the catalyst surface is the main deactivation mechanism of Ru/TiO₂ catalysts during FTS. These carbonaceous species avoid the adsorption of the reactants, CO and H₂. During the reaction, the morphology of Ru nanoparticles is not modified (no sintering), carbonyl volatile species of Ru are not formed and metallic Ru is not oxidized. These deactivation mechanisms are rejected as deactivation mechanisms of Ru/TiO₂ during Fischer-Tropsch synthesis.

The H₂-thermal treatment of the used catalyst significantly improves the activity since the carbonaceous deposits are gasified and the arrival of the reactants is allowed. The air-thermal treatment completely removes the carbonaceous deposits but modifying the morphology of Ru particles and avoiding the Ru-support interaction, decreasing the catalytic activity.

Ru particle size effect on the Fischer-Tropsch synthesis

Fischer-Tropsch synthesis with Ru/Al₂O₃ is a structure-sensitive reaction. At the beginning of the reaction, the intrinsic activity (TOF) of Ru particles increases as the particle size increases. On the other hand, as the reaction proceeds, TOF of Ru particles bigger than 10 nm decreases, achieving a stable value independent of the Ru size. That is, when the steady-state is achieved, the Fischer-Tropsch synthesis with Ru/Al₂O₃ catalysts is a sensitive-structure reaction when Ru size is below 10 nm. In this range (Ru <10 nm) the TOF decreases as the Ru particle size decreases. When Ru size is higher than 10 nm, TOF is independent on the Ru size. The

lower activity of Ru particles below 10 nm seems to be related to the irreversible adsorption of CO.

Effect of the pretreatment on Ru/Al₂O₃ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis

The thermal protocol of the Ru/Al₂O₃ catalysts before the Fischer-Tropsch synthesis has a strong influence on the Ru particle size obtained. The treatment with NO/Ar or air at 723 K were the most severe treatments since the average Ru size obtained was 38 and 71 nm respectively. Contrary, the average Ru size obtained when treated with N₂ at 723 K and with H₂ at 773 K was lower than 15 nm.

The catalytic activity tests revealed that when Ru size is below 10 nm, the activity of the catalyst is stable and the intrinsic activity is maximized, as well as the selectivity to the C₆₊ fraction of hydrocarbons.

Fischer-Tropsch mechanism with Ru-based catalysts

During the Fischer-Tropsch synthesis, the surface of the Ru particles is completely covered by CO, thus the reaction rate depends on the H₂ partial pressure but not on the CO partial pressure.

CO dissociation takes place by two mechanisms: direct dissociation of CO and H*-assisted dissociation of CO. Direct dissociation of CO takes place mainly over the defects of the Ru nanoparticles, forming C* and O* species that block the active sites and do not hydrogenate.

H*-assisted dissociation of CO takes place over the terraces of the Ru particles. The terraces are the true responsible of the FTS activity observed.

Influence of Cl on the Ru/Al₂O₃ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis

Chlorine addition has a strong influence on the catalytic properties of Ru/Al₂O₃ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. It promotes de catalytic activity during the first hours of reaction. After 5-8 h, the Cl promoted catalysts deactivate, displaying a stable and similar activity than non promoted catalysts.

The promoter effect of Cl is related to the fact that stabilizes the CO adsorbed over partially oxidized Ru (Ru^{δ+}-CO), thus decreasing the electronic density of Ru and consequently, strengthening the Ru-C bond, weakening the C-O bond and facilitating its dissociation.

The deactivation of these catalysts is due to the leaching of Cl with the water steam produced during the Fischer-Tropsch synthesis. When Cl is completely removed, the activity exclusively depends on the Ru particle size.

Referencias

Referencias

- [1] World Energy Outlook 2006, International Energy Agency, OECD/IEA 2006.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, *Fuels and energy for the future: the role of catalysis*, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 46 (2004) 247-270.
- [3] BP Energy Outlook 2030, www.bp.com, (2010).
- [4] Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (1997), http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.
- [5] World Energy Outlook 2010, International Energy Agency OECD/IEA 2010.
- [6] Annual Energy Outlook 2011, Energy Administration Information USA, [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2011).pdf).
- [7] G. Liu, E.D. Larson, R.H. Williams, T.G. Kreutz, X. Guo, *Making Fischer–Tropsch fuels and electricity from coal and biomass: performance and cost analysis*, Energy & Fuels, 25 (2011) 415-437.
- [8] BP Statistical Review of World Energy 2010. www.bp.com.
- [9] A.P. Steynberg, H.G. Nel, *Clean coal conversion options using Fischer–Tropsch technology*, Fuel, 83 (2004) 765-770.
- [10] K. Okabe, K. Murata, M. Nakanishi, T. Ogi, M. Nurunnabi, Y. Liu, *Fischer–Tropsch synthesis over Ru catalysts by using syngas derived from woody biomass*, Catalysis Letters, 128 (2009) 171-176.

- [11] M.J.A. Tijmensen, A.P.C. Faaij, C.N. Hamelinck, M.R.M. van Hardeveld, *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 23 (2002) 129-152.
- [12] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, H. den Uil, *Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential*, Energy, 29 (2004) 1743-1771.
- [13] Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:es:PDF>.
- [14] E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, C. Mota, *Natural gas chemical transformations: the path to refining in the future*, Catalysis Today, 101 (2005) 3-7.
- [15] J.R. Rostrup-Nielsen, *Making fuels from biomass*, Science, 308 (2005) 1421-1422.
- [16] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates*, Science, 308 (2005) 1446.
- [17] D. Vallentin, *Driving forces and barriers in the development and implementation of coal-to-liquids (CTL) technologies in Germany*, Energy Policy, 36 (2008) 2030-2043.
- [18] R. Mokhatab, W.A. Poe, J.G. Speight, *Handbook of natural gas transmission and processing*, (2006) 1.
- [19] A.K. Prabhu, R. Radhakrishnan, S. Ted Oyama, *Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors*, Applied Catalysis A: General, 183 (1999) 241-252.

- [20] A.C. Vosloo, *Fischer-Tropsch: a futuristic view*, Fuel Processing Technology, 71 (2001) 149-155.
- [21] M.E. Dry, *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*, Applied Catalysis A: General, 138 (1996) 319-344.
- [22] G.J. Stiegel, M. Ramezan, *Hydrogen from coal gasification: an economical pathway to a sustainable energy future*, International Journal of Coal Geology, 65 (2006) 173-190.
- [23] F. Fischer, H. Tropsch, *The preparation of synthetic oil mixture (Synthol) from carbon monoxide and hydrogen*, Brennstoff-Chemie, 4 (1923) 276-285.
- [24] S.S. Gill, A. Tsolakis, K.D. Dearn, J. Rodríguez-Fernández, *Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines*, Progress in Energy and Combustion Science, 37 (2011) 503-523.
- [25] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review*, Catalysis Review Science and Engineering, 41 (1999) 255-318.
- [26] P. Sabatier, J.B. Senderens, *New synthesis of methane*, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 134 (1902) 514-516.
- [27] http://www.choren.com/en/biomass_to_energy/2009.
- [28] A.A. Adesina, *Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs*, Applied Catalysis A: General, 138 (1996) 345-367.
- [29] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Mechanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation*, Catalysis Review Science and Engineering, 35 (1993) 1-127.

- [30] E. van Steen, M. Claeys, *Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid (BTL) process*, Chemical Engineering & Technology, 31 (2008) 655-666.
- [31] D. Bianchi, L.M. Tau, S. Borcar, C.O. Bennett, *Nature of surface species on supported iron during CO/H₂ reaction*, Journal of Catalysis, 84 (1983) 358-374.
- [32] P. Biloen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler, *Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: mechanistic implications*, Journal of Catalysis, 58 (1979) 95-107.
- [33] P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van den Berg, W.M.H. Sachtler, *On the activity of Fischer-Tropsch and methanation catalysts: a study utilizing isotopic transients*, Journal of Catalysis, 81 (1983) 450-463.
- [34] Y. Kobori, H. Yamasaki, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Mechanistic study of carbon monoxide hydrogenation over ruthenium catalysts*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 78 (1982) 1473-1490.
- [35] E. Iglesia, *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*, Applied Catalysis A: General, 161 (1997) 59-78.
- [36] R.B. Anderson, P.H. Emmet, *The Fischer-Tropsch synthesis*, Academic Press Inc., 1956.
- [37] H. Pichler, H. Schulz, *Neuere erkenntnisse auf dem gebiet der synthese von kohlenwasserstoffen aus CO und H₂*, Chemie Ingenieur Technik, 42 (1970) 1162-1174.
- [38] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch synthesis*, Academic Press Inc., (Orlando, Florida, 1984).

- [39] M.E. Dry, *High quality diesel via the Fischer–Tropsch process – a review*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 77 (2002) 43-50.
- [40] P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts*, in: D.D.E. Herman Pines, P.B. Weisz (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1981, pp. 165-216.
- [41] O.R. Inderwildi, S.J. Jenkins, D.A. King, *Fischer–Tropsch mechanism revisited: alternative pathways for the production of higher hydrocarbons from synthesis gas*, Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 1305-1307.
- [42] M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Catalysis, 272 (2010) 287-297.
- [43] S. Storsæter, D. Chen, A. Holmen, *Microkinetic modelling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts*, Surface Science, 600 (2006) 2051-2063.
- [44] M. Ojeda, F.J. Pérez-Alonso, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *Silylation of a Co/SiO₂ catalyst. Characterization and exploitation of the CO Hydrogenation reaction*, Langmuir, 22 (2006) 3131-3137.
- [45] I.M. Ciobica, R.A. van Santen, *Carbon monoxide dissociation on planar and stepped Ru(0001) surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 3808-3812.
- [46] S. Shetty, R.A. van Santen, *CO dissociation on Ru and Co surfaces: the initial step in the Fischer–Tropsch synthesis*, Catalysis Today, 171 (2011) 168-173.
- [47] W.J. Mitchell, J. Xie, T.A. Jachimowski, W.H. Weinberg, *Carbon monoxide hydrogenation on the Ru(001) surface at low temperature using gas-phase atomic hydrogen: spectroscopic evidence for the carbonyl*

insertion mechanism on a transition metal surface, Journal of the American Chemical Society, 117 (1995) 2606-2617.

[48] S. Shetty, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation*, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 12874-12875.

[49] E. Shincho, C. Egawa, S. Naito, K. Tamaru, *The behaviour of CO adsorbed on Ru(1110) and Ru(001); the dissociation of CO at the step sites of the Ru(1110) surface*, Surface Science, 149 (1985) 1-16.

[50] R.A. van Santen, M.M. Ghouri, S. Shetty, E.M.H. Hensen, *Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction; molecular kinetics simulations*, Catalysis Science & Technology, 1 (2011) 891-911.

[51] H. Schulz, K. Beck, E. Erich, *Kinetics of Fischer-Tropsch selectivity*, Fuel Processing Technology, 18 (1988) 293-304.

[52] D. Newsome, *The water-gas shift reaction*, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 21 (1980) 275-318.

[53] E.S. Lox, G.F. Froment, *Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32 (1993) 71-82.

[54] D.G. Rethwisch, J.A. Dumesic, *Adsorptive and catalytic properties of supported metal oxides : III. Water-gas shift over supported iron and zinc oxides*, Journal of Catalysis, 101 (1986) 35-42.

[55] C.K. Rofer-DePoorter, *A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis*, Chemical Reviews, 81 (1981) 447-474.

[56] R.A. Dictor, A.T. Bell, *Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts*, Journal of Catalysis, 97 (1986) 121-136.

- [57] M.E. Dry, *Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Molecular Catalysis, 17 133-144.
- [58] H. Schulz, *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General, 186 (1999) 3-12.
- [59] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, *Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis*, Journal of Catalysis, 129 (1991) 238-256.
- [60] D.S. Jordan, A.T. Bell, *Influence of ethylene on the hydrogenation of carbon monoxide over ruthenium*, The Journal of Physical Chemistry, 90 (1986) 4797-4805.
- [61] T. Komaya, A.T. Bell, *Estimates of rate coefficients for elementary processes occurring during Fischer-Tropsch synthesis over Ru/TiO₂*, Journal of Catalysis, 146 (1994) 237-248.
- [62] E.W. Kuipers, C. Scheper, J.H. Wilson, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Catalysis, 158 (1996) 288-300.
- [63] E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *Chain length dependence of α -olefin readsorption in Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Catalysis, 152 (1995) 137-146.
- [64] S. Novak, R.J. Madon, H. Suhl, *Models of hydrocarbon product distributions in Fischer-Tropsch synthesis*, The Journal of Chemical Physics, 74 (1981) 6083-6091.
- [65] S. Novak, R.J. Madon, H. Suhl, *Secondary effects in the Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Catalysis, 77 (1982) 141-151.

[66] D.J. Dwyer, G.A. Somorjai, *The role of readsorption in determining the product distribution during CO hydrogenation over Fe single crystals*, Journal of Catalysis, 56 (1979) 249-257.

[67] M.E. Dry, *Present and future applications of the Fischer-Tropsch process*, Applied Catalysis A: General, 276 (2004) 1-3.

[68] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, *Reactors for Fischer-Tropsch synthesis*, Chemical Engineering & Technology, 31 (2008) 746-754.

[69] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas*, Journal of Catalysis, 243 (2006) 199-211.

[70] D.B. Bukur, M. Koranne, X. Lang, K.R.P.M. Rao, G.P. Huffman, *Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst*, Applied Catalysis A: General, 126 (1995) 85-113.

[71] D.B. Bukur, X. Lang, Y. Ding, *Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor*, Applied Catalysis A: General, 186 (1999) 255-275.

[72] J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. de Jong, *On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis*, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 7197-7203.

[73] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, *Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts*, Journal of Catalysis, 266 (2009) 129-144.

[74] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels*, Chemical Reviews, 107 (2007) 1692-1744.

- [75] F. Morales, E. de Smit, F.M.F. de Groot, T. Visser, B.M. Weckhuysen, *Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*, Journal of Catalysis, 246 (2007) 91-99.
- [76] S. Sun, K. Fujimoto, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Fischer-Tropsch synthesis using Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed precursors and addition effect of noble metals*, Fuel, 81 (2002) 1583-1591.
- [77] G. Kiss, C.E. Kliewer, G.J. DeMartin, C.C. Culross, J.E. Baumgartner, *Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Catalysis, 217 (2003) 127-140.
- [78] S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, *An investigation of the effects of water on rate and selectivity for the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts*, Journal of Catalysis, 211 (2002) 422-433.
- [79] S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts*, Journal of Catalysis, 231 (2005) 405-419.
- [80] M.A. Vannice, *The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals : I. The specific activities and product distributions of supported metals*, Journal of Catalysis, 37 (1975) 449-461.
- [81] H. Abrevaya, M.J. Cohn, W.M. Targos, H.J. Robota, *Structure sensitive reactions over supported ruthenium catalysts during Fischer-Tropsch synthesis*, Catalysis Letters, 7 (1990) 183-195.
- [82] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, *Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel*, Angewandte Chemie International Edition, 48 (2009) 2565-2568.

- [83] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, *Performance and characterization of Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts modified with Mn for Fischer–Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General, 340 (2008) 203-211.
- [84] M. Claeys, M. van Steen, *On the effect of water during Fischer Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst*, Catalysis Today, 71 (2002) 419-427.
- [85] K.R. Krishna, A.T. Bell, *An isotopic tracer study of the deactivation of Ru/TiO₂ catalysts during Fischer-Tropsch synthesis* Journal of Catalysis, 130 (1991) 597-610
- [86] J. Li, G. Jacobs, Y. Zhang, T. Das, B.H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: effect of small amounts of boron, ruthenium and rhenium on Co/TiO₂ catalysts*, Applied Catalysis A: General, 223 (2002) 195-203.
- [87] G.L. Ott, T. Fleisch, W.N. Delgass, *Fischer-Tropsch synthesis over freshly reduced iron-ruthenium alloys*, Journal of Catalysis, 60 (1979) 394-403.
- [88] M. Che, O. Clause, C. Marcilly, *Supported catalysts*, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) *Preparation of solid catalysts*, Wiley-VCH, pp. 315-540.
- [89] A.Y. Khodakov, *Fischer-Tropsch synthesis: relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance*, Catalysis Today, 144 (2009) 251-257.
- [90] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity*, Journal of Catalysis, 137 (1992) 212-224.
- [91] E. Kikuchi, M. Matsumoto, T. Takahashi, A. Machino, Y. Morita, *Fischer-tropsch synthesis over titania-supported ruthenium catalysts*, Applied Catalysis, 10 (1984) 251-260.

- [92] D.L. King, *A Fischer Tropsch study of supported ruthenium catalysts*, Journal of Catalysis, 51 (1978) 386-397.
- [93] M.J. Pérez-Zurita, M. Dufour, Y. Halluin, A. Griboval, L. Leclercq, G. Leclercq, M. Goldwasser, M.L. Cubeiro, G. Bond, *Characterization and reactivity of Ru/single oxides catalysts for the syngas reaction*, Applied Catalysis A: General, 274 (2004) 295-301.
- [94] S.J. Tauster, *Strong metal-support interactions*, Accounts of Chemical Research, 20 (1987) 389-394.
- [95] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide*, Journal of American Chemical Society, 100 (1978) 170-175.
- [96] M.A. Vannice, R.L. Garten, *The influence of the support on the catalytic behavior of ruthenium in CO/H₂ synthesis reactions* Journal of Catalysis, 63 (1980) 255-260
- [97] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, *Metal-support boundary sites in catalysis*, Applied Catalysis A: General, 162 (1997) 1-15.
- [98] J.D. Bracey, R. Burch, *Enhanced activity of Pd/TiO₂ catalysts for the CO/H₂ reaction in the absence of strong metal-support interactions (SMSI)*, Journal of Catalysis, 86 (1984) 384-391.
- [99] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts*, Catalysis Today, 50 (1999) 175-206.
- [100] A. Nobile, M.W. Davis, *Importance of the anatase-rutile phase transition and titania grain enlargement in the strong metal-support interaction phenomenon in Fe/TiO₂ catalysts*, Journal of Catalysis, 116 (1989) 383-398.

- [101] C.H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*, Applied Catalysis A: General, 212 (2001) 17-60.
- [102] N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: a review*, Catalysis Today, 154 (2010) 162-182.
- [103] M.R. Goldwasser, M.L. Cubeiro, M.C. Da Silva, M.J. Pérez Zurita, G. Leclercq, L. Leclercq, M. Dufour, L. Gengembre, G.C. Bond, A.D. Hooper, *Zirconia modified Ru/Al₂O₃ catalysts for the synthesis of oxygenated products from syngas*, in: R.L.E.C.P.N.J.H.S. M. de Pontes, M.S. Scurrrell (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1997, pp. 15-22.
- [104] J.G. Goodwin Jr, D.O. Goa, S. Erdal, F.H. Rogan, *Reactive metal volatilization from Ru/Al₂O₃ as a result of ruthenium carbonyl formation*, Applied Catalysis, 24 (1986) 199-209.
- [105] R.M. Bowman, C.H. Bartholomew, *Deactivation by carbon of Ru/Al₂O₃ during CO hydrogenation*, Applied Catalysis, 7 (1983) 179-187.
- [106] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr, *Reaction analysis of potassium promotion of Ru-catalyzed CO hydrogenation using steady-state isotopic transients*, Journal of Catalysis, 137 (1992) 22-35.
- [107] S. Mukkavilli, C.V. Wittmann, L.L. Taviarides, *Carbon deactivation of Fischer-Tropsch ruthenium catalyst* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 25 (1986) 487-494.
- [108] R.A. van Santen, *Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships*, Accounts of Chemical Research, 42 (2008) 57-66.
- [109] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber*

supported catalysts, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 3956-3964.

[110] J. Yang, E.Z. Tveten, D. Chen, A. Holmen, *Understanding the effect of cobalt particle size on Fischer–Tropsch synthesis: surface species and mechanistic studies by SSITKA and kinetic isotope effect*, Langmuir, 26 (2010) 16558-16567.

[111] C.S. Kellner, A.T. Bell, *Effects of dispersion on the activity and selectivity of alumina-supported ruthenium catalysts for carbon monoxide hydrogenation*, Journal of Catalysis, 75 (1982) 251-261.

[112] K.J. Smith, R.C. Everson, *Fischer-Tropsch reaction studies with supported ruthenium catalysts : II. Effects of oxidative pretreatment at elevated temperatures*, Journal of Catalysis, 99 (1986) 349-357.

[113] M. Ojeda, A. Li, R. Nabar, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *Kinetically relevant steps and H₂/D₂ isotope effects in Fischer–Tropsch synthesis on Fe and Co catalysts*, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 19761-19770.

[114] J.A. Mieth, J.A. Schwarz, *The effect of catalyst preparation on the performance of alumina-supported ruthenium catalysts: II. The impact of residual chloride*, Journal of Catalysis, 118 (1989) 218-226.

[115] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, T. Hanaoka, T. Miyazawa, K. Sakanishi, *Effects of ruthenium precursors on Ru/Mn/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 53 (2010) 75-81.

[116] J.W. Geus, A.J. van Dillen, *Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation*, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) *Preparation of solid catalysts*, Wiley-VCH.

- [117] A. Prange, *Total reflection X-ray spectrometry: method and applications*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 44 (1989) 437-452.
- [118] R. Fernández-Ruíz, P. Ocon, M. Montiel, *First approximation to the analysis of Ru and Se in carbon nanoparticles as a new voltaic pile system by TXRF*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24 (2009) 785-791.
- [119] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, in, John Wiley and Sons Inc., New York, 1996.
- [120] C. Suryanarayana, M.G. Norton, in: *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1998.
- [121] K.S.W. Sing, K.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619.
- [122] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.
- [123] W. Wendlandt, in: *Thermal Analysis*, Wiley, New York, 1984.
- [124] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Temperature programmed reduction*, Catalysis Reviews, 24 (1982) 233-309.
- [125] D.B. Williams, C.B. Carter, in: *Transmission electron microscopy vol. 1: Basics*, Plenum Publishing Corporation, New York and London, 1996.
- [126] A. Borodziński, M. Bonarowska, *Relation between crystallite size and dispersion on supported metal catalysts*, Langmuir, 13 (1997) 5613-5620.

[127] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*, Surface and Interface Analysis, 3 (1981) 211-225.

[128] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, in: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Minesota, 1978.

[129] R. Giannantonio, V. Ragaini, P. Magni, *Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the back-sorption procedure: A chemisorption and TPD study of the different chemisorbed hydrogen species : I. Pt, Ru, and Rh on Al₂O₃*, Journal of Catalysis, 146 (1994) 103-115.

[130] K.R. Christmann, *Hydrogen effects in catalysis*, in: Z. Paál, G.P. Menon (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1988.

[131] Z. Paál, P.G. Menon, *Hydrogen effects in metal catalysts*, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 25 (1983) 229 - 324.

[132] J.L. Lemaitre, P.G. Menon, F. Delannay, *The measurement of catalyst dispersion*, in: F. Delannay (Ed.) *Characterization of heterogeneous catalysts*, Marcel Dekker, 1984.

[133] J. Okal, M. Zawadzki, L. Kepinski, L. Krajczyk, W. Tylus, *The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts*, Applied Catalysis A: General, 319 (2007) 202-209.

[134] B. Chen, J.G. Goodwin Jr, *Isotopic transient kinetic analysis of ethane hydrogenolysis on Cu modified Ru/SiO₂*, Journal of Catalysis, 158 (1996) 228-235.

[135] J. Pérez-Ramírez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *The six-flow reactor technology: a review on fast catalyst screening and kinetic studies*, Catalysis Today, 60 (2000) 93-109.

- [136] T. Ishihara, K. Harada, K. Eguchi, H. Arai, *Electronic interaction between supports and ruthenium catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide*, Journal of Catalysis, 136 (1992) 161-169.
- [137] L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li, Z. Hao, *Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 88 (2009) 224-231.
- [138] M.G. Cattania, F. Parmigiani, V. Ragaini, *A study of ruthenium catalysts on oxide supports*, Surface Science, 211/212 (1989) 1097-1105.
- [139] H.Y.H. Chan, G. Takoudis Ch, M.J. Weaver, *High-pressure oxidation of ruthenium as probed by surface-enhanced Raman and X-ray photoelectron spectroscopies*, Journal of Catalysis, 172 (1997) 336-345.
- [140] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase*, Applied Catalysis B: Environmental, 88 (2009) 505-514.
- [141] K.S. Kim, N. Winograd, *X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces*, Journal of Catalysis, 35 (1974) 66-72.
- [142] D.R. Rolison, P.L. Hagans, K.E. Swider, J.W. Long, *Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity*, Langmuir, 15 (1999) 774-779.
- [143] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Sulfur poisoning of metals*, in: D.D. Eley (Ed.) Advances in Catalysis, Academic Press, 1982, pp. 135-242.

- [144] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *FT-IR characterization of the surface acidity of different TiO₂ anatase preparations* Applied Catalysis, 14 (1985) 245-260
- [145] C. di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Reduced and n-type doped TiO₂: nature of Ti³⁺ species*, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 20543-20552.
- [146] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases* Journal of Catalysis, 203 (2001) 82-86.
- [147] H.H. Cady, R.E. Connick, *The determination of the formulas of aqueous ruthenium(III) species by means of ion-exchange resin: Ru⁺³, RuCl⁺² and RuCl₂⁺*, Journal of American Chemical Society, 80 (1958) 2646-2652.
- [148] R.E. Connick, D.A. Fine, *Ruthenium(III) chloride complexes: RuCl²⁺* Journal of American Chemical Society, 82 (1960) 4187-4191.
- [149] J.A. Rard, *Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species*, Chemical Reviews, 85 (1985) 1-39.
- [150] A.A. Herzing, M. Watanabe, J.K. Edwards, M. Conte, Z. Tang, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Energy dispersive X-ray spectroscopy of bimetallic nanoparticles in an aberration corrected scanning transmission electron microscope*, Faraday Discussions, 138 (2008) 337-351.
- [151] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Mechanistic study of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst: identification of active surface species and reaction pathways*, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2010) 1220-1230.

- [152] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, *Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule*, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002, pp. 307-511.
- [153] B. Jongsomjit, T. Wongsalee, P. Praserthdam, *Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO₂ catalysts with various rutile/anatase ratios*, in: I.-S.N. Hyun-Ku Rhee, P. Jong Moon (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2006, pp. 285-288.
- [154] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, *Structural analyses by TEM of iridium deposited on TiO₂ powder and rutile single crystal*, *Journal of Electron Microscopy*, 53 (2004) 29-35.
- [155] A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, *Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea: improved activity and stability in CO oxidation*, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9710-9720.
- [156] R.I. Bickley, T. González-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*, *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) 178-190.
- [157] G. Blyholder, *Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide*, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 2772-2777.
- [158] S.Y. Chin, C.T. Williams, M.D. Amiridis, *FTIR studies of CO adsorption on Al₂O₃- and SiO₂-supported Ru catalysts* *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 871-882.
- [159] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grunert, X.E. Verikios, *XPS and FTIR study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ catalysts: reduction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture*, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5227-5239.

- [160] C.S. Kellner, A.T. Bell, *Infrared studies of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium*, Journal of Catalysis, 71 (1981) 296-307.
- [161] Y.T. Chua, P.C. Stair, *An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI*, Journal of Catalysis, 213 (2003) 39-46.
- [162] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*, Journal of Chemical Physics, 53 (1970) 1126-1130.
- [163] G. Busca, G. Ramis, J.M.G. Amores, V.S. Escibano, P. Piaggio, *FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 90 (1994) 3181-3190.
- [164] T. Onfroy, V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *Quantitative relationship between the nature of surface species and the catalytic activity of tungsten oxides supported on crystallized titania*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 318 (2010) 1-7.
- [165] J.M. González Carballo, E. Finocchio, S. Garcia, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca, J.L.G. Fierro, *Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*, Catalysis Science & Technology, 1 (2011) 1013-1023.
- [166] R.J. Betsch, H.L. Park, W.B. White, *Raman spectra of stoichiometric and defect rutile*, Materials Research Bulletin, 26 (1991) 613-622.
- [167] J.F. Mammone, S.K. Sharma, M. Nicol, *Raman study of rutile (TiO₂) at high pressures*, Solid State Communications, 34 (1980) 799-802.
- [168] V. Sánchez-Escribano, M.A. Larrubia Vargas, E. Finocchio, G. Busca, *On the mechanisms and the selectivity determining steps in syngas conversion over supported metal catalysts: An IR study*, Applied Catalysis A: General, 316 (2007) 68-74.

- [169] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, M. Che, *FTIR study of CO interaction with Ru/TiO₂ catalysts*, Journal of Catalysis, 176 (1998) 415-425.
- [170] R.A. Dalla Betta, M. Shelef, *Heterogeneous methanation: in situ infrared spectroscopic study of Ru/Al₂O₃ during the hydrogenation of CO*, Journal of Catalysis, 48 (1977) 111-119.
- [171] N.M. Gupta, V.S. Kamble, R.M. Iyer, K. Ravindranathan Thampi, M. Gratzel, *The transient species formed over Ru-RuO_x/TiO₂ catalyst in the CO and CO+H₂ interaction: FTIR spectroscopic study*, Journal of Catalysis, 137 (1992) 473-486.
- [172] J.R. Osman, J.A. Crayston, A. Pratt, D.T. Richens, *RuO₂-TiO₂ mixed oxides prepared from the hydrolysis of the metal alkoxides*, Materials Chemistry and Physics, 110 (2008) 256-262.
- [173] S. Saito, K. Okano, T. Hayqashi, Y. Nakahashi, *Formation of RuO₂-TiO₂ thin films by thermal decomposition technique*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 100 (1992) 663-667.
- [174] H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka, T. Yoko, *Electrical properties of sol-gel-derived transparent titania films doped with ruthenium and tantalum*, Thin Solid Films, 315 (1998) 266-272.
- [175] J.P. den Breejen, *Cobalt particle size effects in catalysis*, PhD Thesis, (2010).
- [176] S.H. Oh, C.C. Eickel, *Influence of metal particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium: CO-O₂ and CO-NO reactions*, Journal of Catalysis, 128 (1991) 526-536.
- [177] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G.E. Blau, D.Y. Zemlyanov, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, *Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation*, Journal of Catalysis, 241 (2006) 389-399.

[178] A.M. Karim, V. Prasad, G. Mpourmpakis, W.W. Lonergan, A.I. Frenkel, J.G. Chen, D.G. Vlachos, *Correlating particle size and shape of supported Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts with NH₃ decomposition activity*, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 12230-12239.

[179] N.D. Spencer, R.C. Schoonmaker, G.A. Somorjai, *Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts: Effect of surface structure on catalyst activity*, Journal of Catalysis, 74 (1982) 129-135.

[180] J. Schwank, J.Y. Lee, J.G. Goodwin Jr, *Structure sensitivity of reactions between cyclopropane and hydrogen on supported ruthenium catalysts*, Journal of Catalysis, 108 (1987) 495-500.

[181] H. Song, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G.A. Somorjai, *Hydrothermal growth of mesoporous SBA-15 silica in the presence of PVP-stabilized Pt nanoparticles: synthesis, characterization, and catalytic properties*, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 3027-3037.

[182] J. Wang, S. Shen, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, *Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes for selective hydrogenolysis of glycerol to glycols*, Chemistry Letters, 38 (2009) 572-573.

[183] G. Somorjai, J. Park, *Colloid science of metal nanoparticle catalysts in 2D and 3D structures. Challenges of nucleation, growth, composition, particle shape, size control and their influence on activity and selectivity*, Topics in Catalysis, 49 (2008) 126-135.

[184] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Characterization of catalytic surfaces by isotopic-transient kinetics during steady-state reaction*, Chemical Reviews, 95 (1995) 677-695.

[185] C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss, *Support and rhenium effects on the intrinsic site activity and methane selectivity of cobalt Fischer-Tropsch catalysts*, Journal of Catalysis, 221 (2004) 191-203.

- [186] I.G. Bajusz, J.G. Goodwin Jr, *Hydrogen and temperature effects on the coverages and activities of surface intermediates during methanation on Ru/SiO₂*, Journal of Catalysis, 169 (1997) 157-165.
- [187] M. Ojeda, S. Rojas, F.J. García-García, M.L. Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Inhibition of oxygenated compounds formation during CO hydrogenation over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at high temperature*, Catalysis Communications, 5 (2004) 703-707.
- [188] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, *A study of the ruthenium–alumina system*, Applied Catalysis A: General, 170 (1998) 307-314.
- [189] V. Frøseth, S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, M. Rønning, A. Holmen, *Steady state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) of CO hydrogenation on different Co catalysts*, Applied Catalysis A: General, 289 (2005) 10-15.
- [190] J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr, A. Sayari, *Effect of H₂ partial pressure on surface reaction parameters during CO hydrogenation on Ru-promoted silica-supported Co catalysts*, Journal of Catalysis, 213 (2003) 78-85.
- [191] I.M. Ciobica, A.W. Kleyn, R.A. Van Santen, *Adsorption and coadsorption of CO and H on ruthenium surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, 107 (2002) 164-172.
- [192] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, J. Guo, M. Salmeron, *Influence of the cobalt particle size in the CO hydrogenation reaction studied by in situ X-ray absorption spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 10721-10727.
- [193] J.Y. Park, Y.J. Lee, P.K. Khanna, K.W. Jun, J.W. Bae, Y.H. Kim, *Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer-Tropsch catalysts: effect of particle size of iron oxide*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 323 (2010) 84-90.

- [194] M. Che, C.O. Bennett, *The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals*, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1989, pp. 55-172.
- [195] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Identification of the "active sites" of a surface-catalyzed reaction*, *Science*, 273 (1996) 1688-1690.
- [196] S. Dahl, A. Logadottir, R.C. Egeberg, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J.K. Nørskov, *Role of steps in N₂ activation on Ru(0001)*, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 1814.
- [197] C.J.H. Jacobsen, S. Dahl, P.L. Hansen, E. Törnqvist, L. Jensen, H. Topsøe, D.V. Prip, P.B. Møenshaug, I. Chorkendorff, *Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 163 (2000) 19-26.
- [198] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*, *Surface Science*, 343 (1995) 211-220.
- [199] R. Hoffmann, *A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces*, *Reviews of Modern Physics*, 60 (1988) 601-628.
- [200] H.P. Bonzel, *Alkali-metal-affected adsorption of molecules on metal surfaces*, *Surface Science Reports*, 8 (1988) 43-125.
- [201] P.J. Feibelman, D.R. Hamann, *Modification of transition metal electronic structure by P, S, Cl, and Li adatoms*, *Surface Science*, 149 (1985) 48-66.
- [202] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄ over supported Ru catalysts*, *Journal of Catalysis*, 183 (1999) 69-75.
- [203] J.M. González Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, *Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch synthesis*, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 102-108.

[204] V.G. Komvokis, G.E. Marnellos, I.A. Vasalos, K.S. Triantafyllidis, *Effect of pretreatment and regeneration conditions of Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts for N₂O decomposition and/or reduction in O₂-rich atmospheres and in the presence of NO_x, SO₂ and H₂O*, Applied Catalysis B: Environmental, 89 (2009) 627-634.

[205] E. Lira, C.M. López, F. Oropeza, M. Bartolini, J. Alvarez, M. Goldwasser, F.L. Linares, J.-F. Lamonier, M.J. Pérez Zurita, *HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer-Tropsch synthesis: pretreatment, cobalt loading and particle size effects*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281 (2008) 146-153.

[206] S.-H. Song, S.-B. Lee, J. Bae, P. Sai Prasad, K.-W. Jun, Y.-G. Shul, *Effect of calcination temperature on the activity and cobalt crystallite size of Fischer-Tropsch Co-Ru-Zr/SiO₂ Catalyst*, Catalysis Letters, 129 (2009) 233-239.

[207] G. Jacobs, W. Ma, B. Davis, D. Cronauer, A. Jeremy Kropf, C. Marshall, *Fischer-Tropsch synthesis: TPR-XAFS analysis of Co/silica and Co/alumina catalysts comparing a novel NO calcination method with conventional air calcination*, Catalysis Letters, 140 (2010) 106-115.

[208] G. Jacobs, W. Ma, Y. Ji, S. Khalid, B. Davis, in: *Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts and catalysis*, CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2010, pp. 147-164.

[209] M. Wolters, I.C.A. Contreras Andrade, P. Munnik, J.H. Bitter, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Impact of NO on the decomposition of supported metal nitrate catalyst precursors and the final metal oxide dispersion*, in: M.D.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux, P. Ruiz (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2010, pp. 69-76.

[210] M. Wolters, L.J.W. van Grotel, T.M. Eggenhuisen, J.R.A. Sietsma, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Combining confinement and NO calcination to arrive*

at highly dispersed supported nickel and cobalt oxide catalysts with a tunable particle size, Catalysis Today, 163 (2011) 27-32.

[211] G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, *Cluster growth and core-electron binding energies in supported metal clusters*, Physical Review B, 37 (1988) 844-847.

[212] R.A. Dalla Betta, *Carbon monoxide adsorption on supported ruthenium*, Journal of Physical Chemistry, 79 (1975) 2519-2525.

[213] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert, *Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters*, Nature, 454 (2008) 981-983.

[214] J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner, D. Menzel, *Electron induced dissociation of CO on Ru(001): A study by thermal desorption and electron spectroscopies*, Surface Science, 64 (1977) 69-84.

[215] K. Jacobi, Y. Wang, C.Y. Fan, H. Dietrich, *Adsorption and thermal dehydrogenation of ammonia on Ru(1121)*, Journal of Chemical Physics, 115 (2001) 4306-4313.

[216] S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, *Reaction and deactivation kinetics for Fischer–Tropsch synthesis on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts*, Applied Catalysis A: General, 186 (1999) 229-243.

[217] R. Zennaro, M. Tagliabue, C.H. Bartholomew, *Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt*, Catalysis Today, 58 (2000) 309-319.

[218] B. Lin, R. Wang, J. Lin, J. Ni, K. Wei, *Effect of chlorine on the chemisorptive properties and ammonia synthesis activity of alumina-supported Ru catalysts*, Catalysis Letters, 141 (2011) 1557-1568.

- [219] V. Ragaini, R. Carli, C.L. Bianchi, D. Lorenzetti, G. Vergani, *Fischer—Tropsch synthesis on alumina-supported ruthenium catalysts I. Influence of K and Cl modifiers*, Applied Catalysis A: General, 139 (1996) 17-29.
- [220] T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez, *The effect of reduction temperature on the chemisorptive properties of Ru/Al₂O₃: Effect of chlorine*, Applied Catalysis, 32 (1987) 185-190.
- [221] Ø. Borg, N. Hammer, B.C. Enger, R. Myrstad, O.A. Lindvåg, S. Eri, T.H. Skagseth, E. Rytter, *Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer–Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition*, Journal of Catalysis, 279 (2011) 163-173.
- [222] E.T. Iyagba, T.E. Hoost, J.U. Nwalor, J.G. Goodwin, *The effect of chlorine modification of silica-supported Ru on its CO hydrogenation properties*, Journal of Catalysis, 123 (1990) 1-11.
- [223] H.-W. Chen, Z. Zhong, J.M. White, *CO chemisorption on Ru/SiO₂: the influence of coadsorbates*, Journal of Catalysis, 90 (1984) 119-126.
- [224] F. Solymosi, J. Raskó, *An infrared study of the influence of CO adsorption on the topology of supported ruthenium*, Journal of Catalysis, 115 (1989) 107-119.
- [225] A.A. Davydov, A.T. Bell, *An infrared study of NO and CO adsorption on a silica-supported Ru catalyst*, Journal of Catalysis, 49 (1977) 332-344.
- [226] J.L. Robbins, *Chemistry of supported Ru: CO-induced oxidation of Ru at 310 K*, Journal of Catalysis, 115 (1989) 120-131.
- [227] K. Lu, B.J. Tatarchuk, *Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium: I. Influence of adsorbed chlorine on accurate surface area measurements*, Journal of Catalysis, 106 (1987) 166-175.

[228] V. Ponec, *Chapter 4. Selectivity in the syngas reactions: the role of supports and promoters in the activation of Co and in the stabilization of intermediates*, in: L. Gucci (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1991, pp. 117-157.

[229] K. Lu, B.J. Tatarchuk, *Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium: II. Effects of crystallite size and adsorbed chlorine on accurate surface area measurements*, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 176-187.

[230] M.C.J. Bradford, P.E. Fanning, M.A. Vannice, *Kinetics of NH_3 -decomposition over well dispersed Ru*, *Journal of Catalysis*, 172 (1997) 479-484.

[231] C. Milone, G. Neri, A. Donato, M.G. Musolino, L. Mercadante, *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* , *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 253-258.

[232] D.O. Uner, M. Pruski, T.S. King, *Optimization of the volumetric hydrogen chemisorption technique for dispersions of Ru/SiO_2 catalysts*, *Journal of Catalysis*, 156 (1995) 60-64.

Apéndice

Anexo 1. Símbolos, letras griegas y acrónimos

Lista de símbolos

A	Absorbancia	
b/d	Barriles diarios	-
b_0	Camino óptico	
$-\Delta H_{ads}$	Entalpía de adsorción de CO	
I	Intensidad	
$k_{p,n}$	Velocidad de crecimiento de cadena de n átomos de C	
$k_{t,n}$	Velocidad de terminación de cadena de n átomos de C	
L	Distancia interplanar	
m/z	Masa / número cargas del ión	-
mb/d	Millones de barriles diarios	-
n	Número de átomos de carbono de una cadena	-
N_A	Número de Avogadro	
ppb	Partes por billón	
P_0	Presión de saturación de N_2 a 77 K	
Q_{CO}	Caudal de CO	$mL\ min^{-1}$

S_n	Selectividad a la fracción de productos con n átomos de C	%
ua	Unidades arbitrarias	-
V_{ads}	Volumen de gas adsorbido	
V_m	Volumen de la monocapa	
W_n	Fracción en peso de cadenas con n átomos de C	-
X_{CO}	Conversión de CO	%
Z	Número atómico	

Lista de símbolos en letras griegas

α	Probabilidad de crecimiento de cadena	-
ϕ	Fracción molar	-
ε	Coeficiente de extinción	
λ	Longitud de onda incidente	
τ	Tiempo de residencia	s
θ	Ángulo de incidencia	°
	Surface coverage (en capítulo 6)	

Lista de acrónimos

ASF	<i>Anderson-Schulz-Flory</i>	
BE	Energía de ligadura	eV

BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BTL	<i>Biomass-to-Liquids</i>
CG (GC)	Cromatógrafo de gases (<i>Gas chromatograph</i>)
CTL	<i>Coal-to-Liquids</i>
DRIFT	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
DTG	Derivada del perfil del análisis termogravimétrico
EDX	Energía dispersiva de rayos X
EM (MS)	Espectrómetro de masas (<i>Mass spectrometer</i>)
E_F	<i>Fermi energy</i>
FID	Detector de ionización de llama
FT (FTS)	Síntesis Fischer-Tropsch
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GHSV	<i>Gas hourly space velocity</i>
GTL	<i>Gas-to-Liquids</i>
HAADF	<i>High angle annular dark field</i>
HTFT	<i>High temperature Fischer-Tropsch</i>
H ₂ -TPR	Reducción a temperatura programada
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LDOS	<i>Local density of states</i>
LTFT	<i>Low temperature Fischer-Tropsch</i>

MFC	<i>Mass flow controller</i>
PC	<i>Pressure controller</i>
SMDS	<i>Shell Middle Distillate Synthesis</i>
SMSI	<i>Strong metal-support interaction</i>
SSITKA	<i>Steady-state isotopic transient kinetic analysis</i>
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total
WGS	<i>Water-Gas Shift reaction</i>
WHGS	<i>Weight hourly space velocity</i>
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

Anexo 2. Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.

Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis

Juan María González-Carballo, Elisabetta Finocchio, Sergio García, Sergio Rojas, Manuel Ojeda, Guido Busca, José Luis García Fierro

Catalysis, Science and Technology 1 (2011) 1013-1023

Abstract

The influence of support and metal precursor on Ru-based catalysts has been studied in the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) combining flow reactor and *quasi in situ* infrared spectroscopy experiments. A series of supported ruthenium catalysts (3 wt.%) have been prepared using two different TiO_2 (P25, 20% rutile and 80% anatase; Hombifine, 100% anatase) and $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (28% Al_2O_3) as supports and $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ as metal precursor. The catalysts were labeled as RuTi0.8, RuTi1 and RuSA respectively. Another catalyst (RuTi0.8N) has been synthesized with $\text{TiO}_2\cdot\text{P25}$ and $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. After thermal treatments in air at 723 K and hydrogen at 443 K, ruthenium metal particles are agglomerated when pure anatase TiO_2 and $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ are used as supports, leading to low active catalysts. In contrast, and despite the lower specific surface area of $\text{TiO}_2\cdot\text{P25}$ as compared to that of the other supports, well dispersed Ru particles are stabilized on titania P25. Remarkably, electronic microscopy studies demonstrate that Ru is deposited exclusively on the rutile phase of $\text{TiO}_2\cdot\text{P25}$. The catalytic performance shown by all these catalysts in FTS reactions follows the order: $\text{RuTi0.8} > \text{RuTi0.8N} > \text{RuSA} \gg \text{RuTi1}$. The same trend is observed during *quasi in situ* FTS experiments conducted in an infrared (IR) spectroscopy cell. The FTIR spectra of $\text{TiO}_2\cdot\text{P25}$ supported samples show that both samples behave similarly under the FTS reaction. This work shows that the structure of the support, rather than its specific surface area or the Ru precursor, is the parameter that determines the dispersion of Ru particles, hence their catalytic performance.

Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis

Juan María González-Carballo, Jia Yang, Anders Holmen, Sergio García-Rodríguez, Sergio Rojas, Manuel Ojeda, José Luis G. Fierro

Journal of Catalysis 284 (2011) 102-108

Abstract

This work investigates the catalytic consequences of Ru cluster size in the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Ru/Al₂O₃ catalysts with different metal particles size have been obtained by treating the solid in pure H₂ at increasing temperatures and times. Steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) has been carried out at 523K, 5.5kPa CO, 55kPa H₂, and 124.5kPa inert in order to determine surface residence times and coverage of reversibly bonded CO and CH_x intermediates as a function of Ru particle size (4-23nm). We have found that FTS with Ru-based catalysts is a highly structure-sensitive reaction when Ru<10nm. In this range, turnover frequency of CO consumption (TOF_{CO}) increases as the particle size increases, reaching a constant value for Ru particles larger than 10nm. The lower intrinsic activity shown by Ru clusters <10nm may be related to the stronger CO adsorption and concomitant partial blocking of active sites, as suggested by the decreased CO surface residence time as the Ru cluster size increases in the range

Insights into deactivation and reactivation of Ru/TiO₂ during the synthesis of hydrocarbons

Juan María González-Carballo, Elisabetta Finocchio, Sergio García, Manuel Ojeda, José Luis García Fierro, Guido Busca, Sergio Rojas

Enviado

Abstract

The catalytic performance of Ru/TiO₂ for the production of hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis has been evaluated. The initial CO conversion of Ru/TiO₂ is very high but it decreases with time on stream. In order to recover the catalytic performance of the catalyst different treatments under H₂ or air have been conducted. The evolution of the catalyst during the FTS and re-activation protocols has been studied by a combination of *ex situ* and *in situ* techniques. Features such as Ru agglomeration, oxidation or formation of Ru-volatile species are not responsible for the observed deactivation. On the other hand, Raman and Infrared (FTIR) spectroscopies have confirmed the presence of coke and alkylic chains on the used catalysts. Such species hinder the adsorption of the reactant on the active sites being the main responsible for the observed decreasing of the catalytic activity. Such carbonaceous species can be removed by severe thermal treatments in air but, under such treatments, the morphology of Ru/TiO₂ becomes severely affected leading to a substantial loss of the catalytic activity.

Anexo 3. Currículum Vitae.

Personal information	
First name(s) / Surname(s)	Juan María González Carballo
E-mail	jmgonzalez@icp.csic.es // jmgonzalezcarballo@gmail.com
Date of birth	11/28/1983, Badajoz (Spain)
Gender	male
Work experience	
Dates	2008 onwards. I hold a PhD Fellowship from the Spanish Ministry of Science and Innovation. The grant was gained in open competition with candidates from all over Spain and EU.
Occupation or position held	2006-2008. Contract at the Institute of Catalysis and Petrochemistry (ICP) for the synthesis of light olefins under the frame of a project with SABIC (Saudi Basic Industries Corporation, Saudi Arabia) PhD candidate
Main activities and responsibilities	Synthesis of catalysts based on nanoparticles, typically Ru, supported on inorganic carriers Characterization of catalysts; Evaluation of the catalytic performance for the synthesis of hydrocarbons from syngas. Fischer Tropsch Synthesis
Education and training	
Dates	2009 <i>Diploma de Estudios Avanzados</i> (Master Degree). Research Proficiency.
	2001-2006 Degree in Chemical Engineering at Extremadura University (Spain)
Title of qualification awarded	<i>Diploma de Estudios Avanzados</i> (Master Degree) with the work: <i>The effect of the support on the catalytic properties of Ru-based catalysts on the Fischer-Tropsch Synthesis</i> , directed by Dr. Sergio Rojas and Dr. Manuel Ojeda
Principal subjects/occupational skills covered	Synthesis of catalysts. Designing and build-up of fixed bed and slurry type reactors for the synthesis of hydrocarbons. Catalysts characterization. Evaluation of catalytic performance
Name and type of organisation providing education and training	ICP-CSIC
Technical skills and competences	
	Designing and build-up of catalytic reactors Synthesis of catalysts based on metallic nanoparticles Characterization techniques such as, Chemisorption, FTIR, DRIFTS, XPS, XRD, Thermal Analysis Evaluation of catalytic performance and product analysis by GC

Stays at foreign laboratories	<p>15/09/10 – 15/12/10 Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology (NTNU) Trondheim (Norway) Supervisor: Professor Anders Holmen</p> <p>15/09/09 – 15/12/09 Università degli Studi di Genova Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo "G. B. Bonino" – Laboratorio di Chimica delle Superfici e Catalisi Génova (Italy) Supervisor: Professor Guido Busca</p>
Additional information	<p>I am co author to 5 scientific papers on SCI journals, 3 papers in non SCI journals, and 2 book chapters. I have presented 1 oral conference at scientific conferences and several posters I have participated in 4 research projects</p>
List of publications Papers on SCI journals	<p><i>Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis</i> Juan María González-Carballo, Jia Yang, Anders Holmen, Sergio García-Rodríguez, Sergio Rojas, Manuel Ojeda, José Luis G. Fierro Journal of Catalysis 284 (2011) 102-108</p> <p><i>Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis</i> Juan María González-Carballo, Elisabetta Finocchio, Sergio García, Sergio Rojas, Manuel Ojeda, Guido Busca, José Luis García Fierro Catalysis, Science and Technology 1 (2011) 1013-1023</p> <p><i>Effect of the mesostructuration of the Beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis</i> Amalia Luz Costa Pereira, Juan María González Carballo, Francisco José Pérez Alonso, Sergio Rojas, José Luis García Fierro and María do Carmo Rangel Topics in Catalysis 54 (2011) 179-189</p> <p><i>Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste</i> J. M. Encinar, J. F. González, G. Martínez, J. M. González Fuel Processing Technology 89 (2008) 1448-1455</p> <p><i>Carbon dioxide hydrogenation over Fe-Ce catalysts</i> F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, T. Herranz, S. Rojas, J. M. González-Carballo, P. Terreros, J.L.G. Fierro Catalysis Communications 9 (2008) 1945-1948</p>
Papers on non SCI journals	<p><i>Producción de combustible líquidos sintéticos</i> Sergio Rojas, Manuel Ojeda, Tirma Herranz, Francisco Pérez, Juan M. González, Rosa M. Ladera, José L. G. Fierro Anales de Química 107 (2011) 69-75</p>

	<p><i>Use of in situ Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction techniques for the characterization of activated Fe-Ce catalysts employed in Fischer-Tropsch synthesis</i> F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, T. Herranz, J. M. González-Carballo, J.L.G. Fierro, J. F. Bengoa, S. G. Marchetti The Open Magnetic Resonance Journal 1 (2008) 64-70</p>
	<p><i>Combustibles líquidos sintéticos</i> J. M. González-Carballo, R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso P. Terreros, S. Rojas, J.L.G. Fierro Energética XXI, VIII año nº 73, pág 148, Enero 2008</p>
Book chapters	<p><i>Fundamentals of syngas production and Fischer-Tropsch Synthesis</i> J. M. González-Carballo and J. L. G. Fierro Book title: Biofuels from Fischer-Tropsch Synthesis Series: Energy Science, Engineering and Technology Editors: M. Ojeda and S. Rojas, Nova Publishers, Hauppauge NY ISBN: 978-1-61668-366-5 2010</p> <p><i>Fischer Tropsch Synthesis with Fe-based Catalysts</i> M. Ojeda, T. Herranz, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, S. Rojas, J. L. G. Fierro Book title: Syngas: Production Methods, Post treatments and Economics Series: Environmental Science, Engineering and Technology Editors: Adorjan Kurucz and Izsak Bencik, Nova Publishers, Hauppauge NY ISBN: 978-1-60741-841-22 2009</p>